Zur Kenntnis neuer Synthesen

von

Phenmiazinderivaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

k. b. Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

German Merz
aus Nürnberg.

Erlangen.
K. b. Hofbuchdruckerei von Aug. Vollrath.
1894.

Seinen lieben Eltern

in

dankbarer Verehrung gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0142

Im Laufe der letzten Jahre wurde eine grosse Anzahl von Körpern bekannt, welche zu den stickstoffhaltigen Ringen der Benzol- oder Naphthalinreihe gehören.

Mit der Nomenclatur solcher sechsgliedriger Ringe, die neben Methingruppen Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthalten, beschäftigte sich besonders Widmann.[1])

Da eine grosse Anzahl von solchen stickstoffhaltigen Ringen schon dargestellt worden ist und noch viele neue dargestellt werden, so war eine einheitliche Nomenclatur für dieselbe sehr wünschenswert.

Widmann hielt sich bei der Aufstellung seiner Namengebung hauptsächlich an die Prinzipien:

I. Die Namen beziehen sich auf die Konstitution, nicht aber auf die erste Darstellungsweise.

II. Die Namen werden so gebildet, dass die Konstitution ohne weiteres daraus gefolgert werden kann.

So nannte derselbe die Körper, die aus stickstoffhaltigen sechsgliedrigen Ringen bestehen, „Azine".

Man versteht also unter „Azinen" Verbindungen, welche einen sechsgliedrigen, aus Stickstoff und Methingruppen bestehenden, von neun Bindungen zusammengehaltenen Kern enthalten. Je nachdem ein, zwei, drei etc. dreiwertige Methingruppen im Benzolringe durch Stickstoff ersetzt sind, teilt man die „Azine" ein in:

Monazine, Diazine und Triazine.

---

[1]) J. f. prakt. Ch. 38, 192.

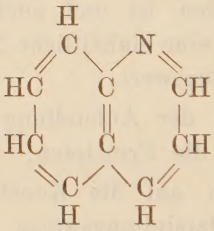
Diese Einteilung ist auch in der Naphthalinreihe anwendbar.

Das Chinolin wäre demnach ein Monazin mit Beifügung der Gruppe C_6H_4 = Phen also „Phenmonoazin“; es folgen „Phendiazine“, „Phentriazine“ etc. etc.

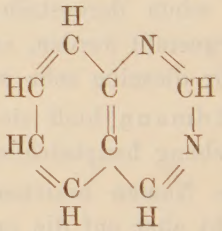
Bei den Diazinen hat man verschiedene Isomere zu unterscheiden, die ortho-Diazine abgekürzt Oiazine, die meta-Diazine oder Miazine und die para-Diazine oder Piazine.

Wir beschäftigen uns hier mit den Phenmiazinen, die nach Weddige, Paal[1]), Gabriel u. a. die Bezeichnung Chinazoline führen.

Die Phenmiazine oder Chinazoline sind also Chinoline, in denen noch eine Methingruppe in Metastellung zum Stickstoff durch ein zweites Stickstoffatom ersetzt ist.

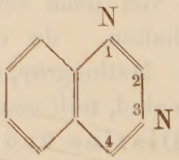


Chinolin.



Phenmiazin.

Bei den späteren Bezeichnungen der von mir erhaltenen, zu dieser Gruppe gehörenden Körper halte ich mich an die Nomenclatur von Widmann und bezeichne die Stellung der einzelnen Glieder des Stickstoffringes mit den Zahlen 1—4, indem ich bei dem Chinolinstickstoffatom mit der Zahl 1 beginne.

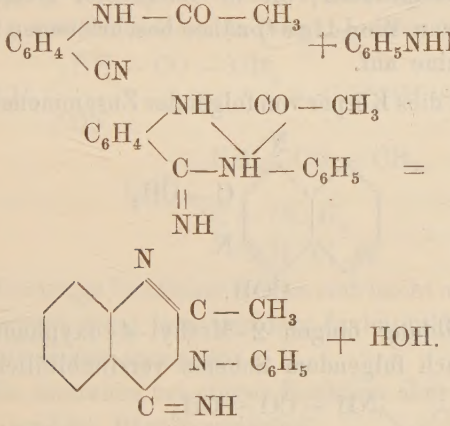


[1]) Ber. d. chem. G. XXIV, 3056.

Es sind bereits viele verschiedene Darstellungsmethoden für Oxy-[1]) und phenylierte Phendihydromiazine[2]) bekannt; in jüngster Zeit beschrieben Gabriel und Jansen[3]) ebenfalls einige Homologe des Phendihydromiazins. Besonders ausgiebig ist die von A. Bischler[4]) aufgefundene Methode zur Gewinnung solcher einfacher Phenmiazine.

Angeleitet durch Herrn Dr. A. Bischler ist es mir nun gelungen, eine weitere neue Synthese zur Darstellung alkylierter Phendihydromiazine ausfindig zu machen.

Lässt man nämlich primäre Amine auf acetylierte o-Amidobenzonitrile oder deren Homologen im geschlossenen Rohre bei 200—220° C. zehn bis zwölf Stunden lang einwirken, so findet unter vorangehender Addition, Austritt eines Moleküls Wasser, Kondensation und Bildung eines zur Miazingruppe oben beschriebener Zusammensetzung gehörenden Doppelringes statt.



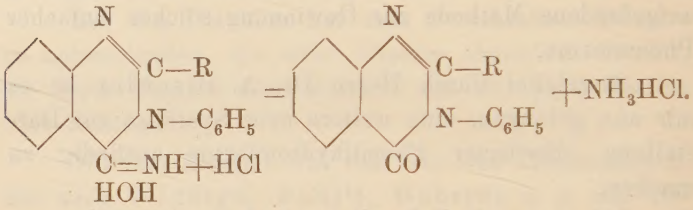
[1]) Weddige, J. f. prakt. Ch. 31, 124. 36, 141; Söderbaum und Widmann, Ber. d. ch. G. XXII, 1670; v. Niementowsky, J. f. prakt. Ch. 40, 13; Körner, J. f. prakt. Ch. 36, 155.

[2]) Paal, Ber. d. chem. G. XXII, 2683. XXIII, 2634.

[3]) Ber. d. chem. G. XXIII, 2807. XXIV, 3091.

[4]) Ber. d. chem. G. XXIV, 506a.

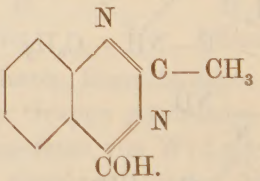
Aus diesem zuerst erhaltenen, wenig beständigen, wie eine unten angeführte Untersuchung ergab, Reaktionsprodukt erhielt ich nun durch Spalten mit Salzsäure oder auch mit salpetriger Säure einen Körper folgender Konstitution:



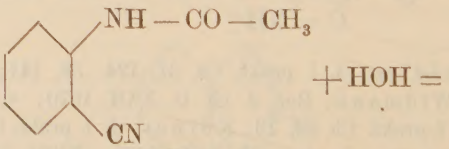
Das einfachste Glied dieser Reihe ist schon von Paal[1]) durch Oxydation des Methylphenyldihydrochinazolins mit Kaliumpermanganat dargestellt, als 2-Methyl-3-phenyl-4-ketodihydrochinazolin bezeichnet und ist mit einer von mir erhaltenen Verbindung vollständig identisch.

Bei fast allen Versuchen, die angestellt wurden, trat als Nebenprodukt, oft in reichlicher Menge, die Bildung der von Weddige[2]) näher beschriebenen Gruppe der Oxymiazine auf.

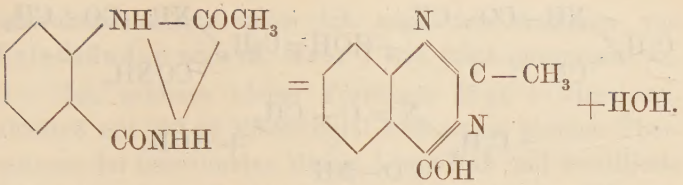
Es sind dies Körper von folgender Zusammensetzung:



Die Bildung obigen 2-Methyl-4-oxyphenmiazins lässt sich nach folgendem Schema versinnbildlichen:



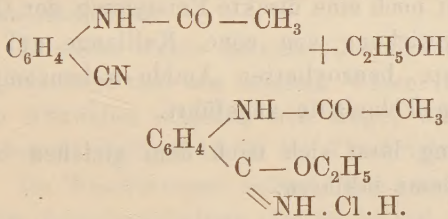
[1]) Ber. d. chem. Ges. XXIV, 3056.
[2]) J. f. prakt. Ch. 36, 143.



Eine fernere Bildung dieser eben erwähnten Oxymiazine erfolgte durch Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas auf die in wasserfreiem Benzol und wenig absolutem Alkohole gelösten Acetyl-o-amidobenzonitrile resp. deren Homologe.

Es fielen nach kurzer Zeit weisse Krystalle aus, die das salzsaure Salz dieser Basen vorstellten; aus diesen salzsauren Verbindungen liess sich durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge die entsprechende Base leicht isolieren.

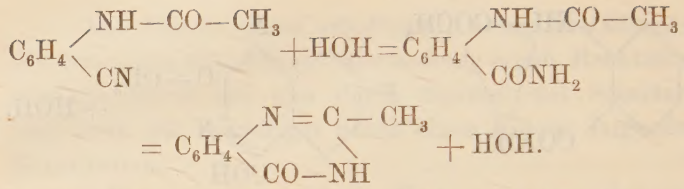
Ich habe eigentlich mit dem Einleiten von Chlorwasserstoff in die, mit wenig absolutem Alkohol versetzte, benzolische Lösung des Acetyl-o-amidobenzonitrils die Bildung von Imidoäther erwartet, gemäss der Gleichung:



Derartige Imidäther sollten sich leicht mit Ammoniak und Aminen unter intermediärer Amidinbildung zu Phenmiazinderivaten umsetzen.

Es entstehen bei obiger Reaktion aber keine Imidoäther, sondern Phenoxymiazine.

Man muss annehmen, dass Spuren von Feuchtigkeit genügten, um das Nitril intermediär in das Säureamid zu verwandeln, welches aber die Elemente des Wassers wieder abspaltet und in die Miazinverbindung übergeht, entsprechend der Gleichung:



Es ist ersichtlich, dass eine geringe Menge Wasser notwendig ist, um die Reaktion einzuleiten, da das angelagerte Wassermolekül sich wiederum abspalten muss.

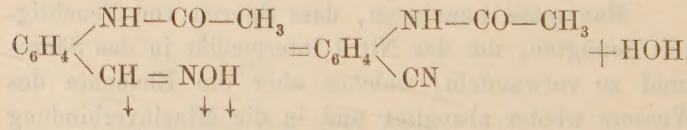
In derselben Weise verlief ein Versuch mit Isobutylalkohol, in dem die Acetyl-o-amidobenzonitrilverbindung gelöst war. Entgegen dem zu erwartenden Imidoäther fand auch hier Ringbildung statt unter Entstehung von Oxymiazin; die Temperatur wurde unter Kühlung unter 0° C. gehalten.

Beim Erwärmen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Acetyl-m-amido-p-Tolunitril entstand ebenfalls statt des zu erwartenden Amidoxims Oxymiazin.

Endlich sei noch eine direkte Entstehung der Oxybase durch Einwirkung von conc. Kalilauge auf die acetylierten resp. benzoylierten Amido-o-benzonitrile und m-Amido-p-Tolunitrile angeführt.

Die Bildung lässt sich nach dem gleichen oben angeführten Schema erklären.

Das für meine Untersuchungen nötige Acetyl-o-amidobenzonitril wollte ich zunächst aus dem Oxim des Acetyl-o-amidobenzaldehyds durch Wasserabspaltung darstellen, gemäss der Gleichung:



Das für diesen Zweck zuerst nötige Acetyl-o-

amidobenzaldoxim habe ich nach den Angaben von Friedländer und W. Oser[1]) wie folgt gewonnen.

Ich erhitzte kleine Portionen [5 g] o-Nitrobenzaldehyd mit [80 g] Eisenvitriol und einem kleinen Überschusse der berechneten Menge Ammoniak und destillierte den entstandenen Amidoaldehyd mit überhitztem Wasserdampfe über.

Aus dem wässerigen Destillate wurde derselbe durch Aussalzen und Ausäthern als ein hellgelbes, meist schnell krystallinisch erstarrendes Öl erhalten. Der Amidoaldehyd hat die Eigenschaft, sich sehr rasch zu verändern und muss daher stets sogleich weiter verarbeitet werden.

Behufs Acetylierung wurde nun derselbe circa fünf Minuten auf kochendem Wasserbade mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid erwärmt, hierauf mit Wasser verdünnt und das überschüssige Anhydrid und die entstandene Essigsäure mit calcinierter Soda neutralisiert, wobei sich die Acetylverbindung als hellgelbe feste Masse ausschied.

Dieselbe wurde zerrieben, einigemale mit Wasser ausgewaschen und aus heissem Wasser umkrystallisiert; beim Abkühlen schieden sich lange, weisse Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 70 bis 71° zeigten.

Im Waschwasser befand sich noch eine geringe Menge Acetylverbindung, die leicht mit Äther extrahiert werden konnte.

Die Ausbeute war meist 75 % der Theorie.

Je 14 g dieser Acetyl-o-amidoverbindung wurden nun in 100—200 cm^3 Alkohol gelöst und mit einer wässerigen Lösung von 10 g salzsaurem Hydroxylamin und 7 g festem Natriumhydrat versetzt; schon nach kurzer Zeit schied sich das gebildete Oxim in farblosen Krystallen ab.

[1]) Ber. d. chem. Gesellsch. XVII, 456.

Das Gemisch wurde alsdann noch eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol zum grössten Teile abdestilliert und das ausgeschiedene Oxim in Wasser gegossen, abfiltriert und mit verdünntem Alkohol ausgewaschen.

Schon nach einmaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol zeigte das Oxim den von W. Oser angegebenen Schmelzpunkt 193—194°.

[Ausbeute: 10 g Acetylverbindung gaben 10 g Oxim.]

Um ferner aus dem Oxim das gewünschte Acetyl-o-amidobenzonitril zu erhalten, erhitzte ich dasselbe mit dem gleichen Volumen Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade ungefähr eine Stunde; die resultierende hellgelbe Lösung wurde hierauf mit calcinierter Soda neutralisiert, wobei sich krystallinische gelbe Massen abschieden, die abgesaugt und mit Wasser gut nachgewaschen wurden.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohole oder besser Ligroïn erhielt ich feine weisse Nadeln, Schmelzpunkt 128°, welche unter dem Mikroskope kleine durchsichtige nadelartige Prismen vorstellten.

Eine Analyse der im Exsiccator über Chlorcalcium getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,1443 g Substanz lieferten:
0,3163 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,08620 g Kohlenstoff,
0,0733 g Wasser, entsprechend 0,008144 g Wasserstoff.

II. 0,1188 g Substanz lieferten:
0,2592 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,07069 g Kohlenstoff,
0,0589 g Wasser, entsprechend 0,006544 g Wasserstoff.

III. 0,2080 g Substanz lieferten:
0,4557 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,1242 g Kohlenstoff,
0,1038 g Wasser, entsprechend 0,01153 g Wasserstoff.

IV. 0,1081 g gaben bei 20° und 726 mm Barometerstand 12,5 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,013646 g Stickstoff.

Berechnet für:		Gefunden:			
$C_{11}H_{12}N_2O_3$:		I.	II.	III.	IV.
$C_{11} = 132$	60,00 %	59,73	59,48	59,71	— %
$H_{12} = 12$	5,45 %	5,64	5,45	5,54	— %
$N_2 = 28$	12,72 %	—	—	—	12,62 %
$O_3 = 48$	21,81 %	—	—	—	— %
220	99,98 %.				

Das Resultat der vier Analysen ergab die Entstehung der Diacetylverbindung des o-Amidobenzaldoxims statt des erwarteten Nitrils. Die Reaktion muss demnach nach folgender Gleichung vor sich gegangen sein:

$$C_6H_4\begin{cases}NH-CO-CH_3\\CH=NOH\end{cases} + \begin{matrix}CH_3-CO\\CH_3-CO\end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NH-CO-CH_3\\CH=NO-CO-CH_3\end{cases} + CH_3-COOH.$$

Die Diacetylverbindung ist schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Äther, Benzol und Alkohol; sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heissem Wasser, scheidet sich daher beim Erkalten krystallinisch wieder ab. In kaltem Ligroïn von niedrigem Siedepunkt sehr schwer löslich, in heissem Ligroïn erst nach längerem Kochen, scheidet sich ebenfalls beim Erkalten krystallinisch ab, weshalb Ligroïn, da auch allenfallsig noch anhängende anorganische Substanz ungelöst zurückbleibt, sich zum Reinigen dieser Verbindung sehr eignet.

Verschiedene andere Versuche, aus dem Oxime des Acetyl-o-amidobenzaldoxims durch Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid Wasser abzuspalten, teils durch längeres Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbade,

teils bei höherer Temperatur, führten zu demselben Resultate, es entstand stets das diacetylierte Oxim.

[Ich habe nachträglich gefunden, dass Gabriel und Meyer (Ber. 14, 2339) die nämliche Diacetylverbindung beim Erhitzen des o-Amidobenzaldoxims mit Essigsäureanhydrid erhalten hatten. Die Eigenschaften meines Präparates stimmen auch vollständig mit dem von G. und M. für ihre Verbindung angegebenen überein.]

Es gelang mir nun, mit positivem Erfolge das Acetyl-o-amidobenzonitril aus o-Nitroanilin zu erhalten, durch Überführung des letzteren nach der Sandmeyerschen Methode[1]) in o-Nitrobenzonitril und Reduktion dieses zu o-Amidobenzonitril.

13,8 g fein gepulvertes o-Nitroanilin wurden mit 500 g Wasser und 20,6 g conc. Salzsäure, sp. G. 1,17, übergossen und zu dieser Mischung 7 g Natriumnitrit, in 40 g Wasser gelöst, zugesetzt. Die entstandene Diazoverbindung wurde in kleinen Portionen zu einer auf circa 90° erhitzten Lösung von 28 g 96 % Cyankali und 25 g Kupfervitrol in 150 g Wasser unter kräftigem Durchschütteln gegossen und die Mischung zum Sieden erhitzt; es schied sich hierbei das gebildete o-Nitrobenzonitril zum Teil schon in der Hitze als dunkelrotes Öl ab, der grösste Teil des Nitrils fiel beim Abkühlen der Flüssigkeit in hellgelben glänzenden Nadeln aus.

Das Rohprodukt war noch stark mit Kupfercyanür verunreinigt, von welchem es entweder durch Krystallisation oder Sublimation gereinigt wurde. Das reine Nitril bildet gelbe glänzende Nadeln, Schmelzpunkt 109°.

Bei der Reduktion des o-Nitrobenzonitrils zu o-Amidobenzonitril hielt ich mich an die Angaben von

[1]) Ber. d. chem. G. XVIII, 1492.

v. Niementowsky[1]), die derselbe für die Überführung des o-Nitro-p-Tolunitrils zu o-Amido-p-Tolunitril empfohlen hat.

v. Niementowsky gebrauchte hierbei Zinn und verdünnte Salzsäure, ohne nähere Angabe der Concentration.

Die von mir angestellten Reduktionsversuche ergaben, dass sich am besten auf einen Teil Nitril, drei Teile Zinn und ausserdem eine im Verhältnis I + III mit Wasser verdünnte Salzsäure eignet. Die Reaktion wird auf diese Weise erst nach längerem Stehen bemerkbar, und die sich dann dabei entwickelnde Wärme genügt, um alles Nitril in Lösung zu führen.

Das nach längerer Zeit ev. noch ungelöst gebliebene Nitronitril und nicht verbrauchte Zinn wurde abfiltriert und in das Filtrat bis zur vollständigen Ausfällung des Zinns Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Auf Zusatz von Ätzkali zu der von dem ausgeschiedenen Zinnsulfid abgesaugten Flüssigkeit schieden sich weisse, feine Nadeln ab, die nach Umlösen in verdünntem Alkohol oder kochendem Wasser den constanten Schmelzpunkt 48—49° zeigten.

Das Nitril krystallisierte aus verdünnten alkoholischen oder auch wässerigen Lösungen in schneeweissen, langen, spitzen Nadeln, aus concentrierten in weissen Blättchen, die unter dem Mikroskope als fächerartig zusammenhängende durchsichtige Nadeln erschienen.

[Im Schwefelwasserstoffniederschlage waren noch wenig hellgelbe Krystalle enthalten, die sich durch kochenden Alkohol ausziehen liessen; dieselben lösten sich in Wasser und gaben mit Schwefelwasserstoff wiederum eine dunkele Färbung, Schmelzpunkt 190°; es scheint demnach ein Zinnsalz vorzuliegen.]

---

[1]) Journ. f. pr. Ch. 40, 6.

Da dieses Nitril vor mehreren Jahren bereits[1]) von C. Baerthlein dargestellt und als gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 103 geschildert wurde, der Schmelzpunkt der von mir gewonnenen Verbindung jedoch constant 48—49° auch nach wiederholtem Umkrystallisieren blieb, die Analysenergebnisse ferner für das o-Nitrobenzonitril stimmende Werte gaben, so führte ich dasselbe noch mit der berechneten Menge Kalilauge in o-Amidobenzoësäure über.

Ich erhielt ein Reaktionsprodukt, das nach Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzpunkt 144—45° zeigte, also den Schmelzpunkt für o-Amidobenzoësäure.

Eine Analyse des im Exsiccator getrockneten Präparates ergab folgendes Resultat:

I. 0,1037 g Substanz lieferten:
0,2704 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,07374 g Kohlenstoff.

0,0494 g Wasser, entsprechend 0,005488 g Wasserstoff.

II. 0,1068 g Substanz gaben bei 17° C. und 723 mm Barometerstand 23 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,025367 g Stickstoff.

Berechnet für $C_7H_6N_2$:		Gefunden: I.	II.
C_7 = 84	71,18 %	71,10	— %
H_6 = 6	5,08 %	5,29	— %
N_2 = 28	23,72 %	—	23,74 %.
118	99,98 %.		

Eigenschaften: Das Nitril löst sich schwer in Ligroïn und kaltem Wasser, leicht in Äther, Alkohol, Benzol und kochendem Wasser.

Bei späteren Überführungen des o-Nitrobenzo-

[1]) Ber. d. chem. G. X, 1713.

nitrils zu o-Amidobenzonitril unterliess ich das lästige Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff, sondern extrahierte das gebildete o-Amidobenzonitril aus der sauren Reaktionsflüssigkeit mit Äther. Auch die auf diese Weise isolierte Verbindung zeigte nach Umlösen in Alkohol oder heissem Wasser den Schmelzpunkt 48—49°.

Für meine Versuche gebrauchte ich die acidylierten o-Amidonitrile, welche sich leicht aus dem o-Amidonitril mit Säureanhydriden gewinnen liessen.

Acetyl-o-amidobenzonitril.

$$C_6H_4\begin{cases}NH-CO-CH_3\\CN.\end{cases}$$

Zur Acetylierung erhitzte ich einen Teil o-Amidobenzonitril mit zwei Teilen Essigsäureanhydrid circa 20 Minuten auf dem sprudelnden Wasserbade. Die gelb gefärbte Lösung wurde in Wasser gegossen, mit calcinierter Soda neutralisiert, hierauf das abgeschiedene gelblich weisse krystallinische Produkt abfiltriert und gut ausgewaschen.

Schon nach einmaligem Umlösen aus Benzol zeigten die Krystalle den constanten Schmelzpunkt 131 — 132°. Unter dem Mikroskope als glänzende, weisse, filzige ziemlich lange Nadeln sichtbar.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

0,0779 g Substanz ergaben:

0,1929 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,05260 g Kohlenstoff,

0,0384 g Wasser, entsprechend 0,004266 g Wasserstoff.

Berechnet für $C_9H_8N_2O$:		Gefunden:
C_9 = 108	— 67,50%	67,40%
H_8 = 8	— 5,00%	5,48%
N_2 = 28	— 17,50%	—
O = 16	— 10,00%	—
160	100,00%.	

Die Acetylverbindung löst sich leicht schon in der Kälte in Alkohol und Äther, ebenso leicht in verdünnten Alkalien und Säuren.

In kaltem Wasser spärlich, in kochendem leicht löslich; ebenso in Benzol. In Ligroïn in der Kälte schwer, nach längerem Kochen jedoch bei Anwendung von viel Lösungsmittel löslich; beim Erkalten scheidet sich die Verbindung wieder ab.

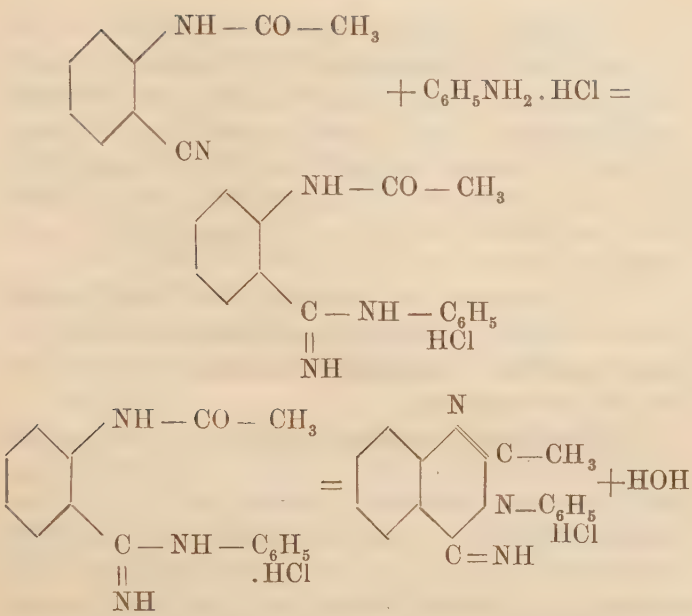
Das Acetyl-o-amidobenzonitril wurde nun durch Erhitzen mit salzsauren primären aromatischen Aminen in Phenmiazinverbindungen übergeführt.

Einwirkung des Acetyl-o-amidobenzonitrils auf salzsaures Anilin.

Die Einwirkung des Acetyl-o-amidobenzonitrils auf salzsaures Anilin habe ich unter variierten Bedingungen studiert; zuerst erhitzte ich im Ölbade ein Gemisch gleicher Moleküle salzsaures Anilin und Acetyl-o-amidobenzonitril 4 bis 6 Stunden lang bei 180°. Das beim Erkalten fest gewordene, gelb gefärbte Produkt löste ich in Wasser und versetzte die Flüssigkeit zur Gewinnung der Base mit Ammoniak.

Es fielen gelbgrün gefärbte, zum Teil verharzte flockige Massen aus, die auch beim Umlösen die harzigen Eigenschaften beibehielten und nicht gereinigt werden konnten.

Ausführlicher habe ich eine analoge Verbindung untersucht, nämlich das Reaktionsprodukt aus m-Amido-p-tolunitril mit salzsaurem Anilin; in einem weiteren Teile der Arbeit, in dem dieser Versuch näher beschrieben ist, kann man entnehmen, dass die nach der Gleichung



resultierenden Imidoverbindungen sich nicht reinigen lassen, dass sie dagegen durch Spaltung mit Salzsäure in gut charakterisierbare Körper verwandelt werden.

Ich liess deshalb auf das obenerwähnte Reaktionsprodukt im geschlossenen Rohre bei 150—180° concentrierte Salzsäure zwei Stunden lang einwirken; der Röhreninhalt stellte eine dunkelgelb gefärbte krystallinische Masse vor. Nach dem Auflösen derselben durch Erwärmen in Wasser und Fällen mit Ammonik erhielt ich nur harzige Massen, die nicht zu krystallisieren waren.

Bei einem weiteren Versuche erhitzte ich ein Molekül Acetyl-o-amidobenzonitril mit zwei Molekülen salzsaurem Anilin im geschlossenen Rohre bei 180 bis 200° sechs Stunden lang und erhitzte hierauf den Röhreninhalt direkt mit concentrierter Salzsäure zwei Stunden lang bei 120—130°; indess auch dieser Versuch führte zu keinem Ergebnisse.

Bei einem dritten Versuche liess ich auf je ein Molekül Acetylverbindung ein Molekül salzsaures Anilin im geschlossenen Rohre bei 200—220° zwölf Stunden lang einwirken. Das Reaktionsprodukt stellte eine dunkelgelbe, homogene, nur wenig verharzte, geschmolzene, später krystallinisch erstarrte Masse vor; im obern Teile des Rohres hatten sich Wassertröpfchen angesammelt.

Die Abspaltung der Imidogruppe aus dem primären Reaktionsprodukt nahm ich auch dieses Mal durch Erhitzen desselben im Rohre mit Salzsäure bei 130° circa zwei Stunden lang vor.

Es entstanden dunkelgelb gefärbte, teilweise krystallinische Massen, welche ich mit wenig Wasser auf dem Wasserbade digerierte, hierbei löste sich ein Teil ziemlich leicht bei einer Temperatur von circa 60°; denselben filtrierte ich ab und fällte mit Ammoniak. Es schieden sich gelbliche Flocken aus, die nach einmaligem Umlösen den Schmelzpunkt 141 — 142° zeigten; nach öfterem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt constant 144 — 145°.

Die Ausbeuten waren bei diesem Versuche sehr gering.

Den in Wasser bei 60° unlöslichen Teil erhitzte ich mit viel Wasser zum Kochen, bis sich alles löste, und fällte ebenfalls mit Ammoniak; auch hier schieden sich gelbe Flocken aus, die jedoch nach dem Umkrystallisieren den hohen Schmelzpunkt 235 — 238° besassen.

Da es immerhin sehr schwierig ist, durch vorsichtiges Auflösen in Wasser die beiden Körper zu trennen, so stellte ich verschiedene Versuche behufs Trennung an, und es glückte mir, mit niedrig siedendem Ligroïn die beiden Verbindungen in der Siedehitze zu isolieren, indem sich der niedrig schmelzende Körper in Ligroïn löste, während der hoch schmelzende ungelöst zurückblieb.

Ich bekam so durch Eindampfen des gelb gefärbten Ligroïnauszuges und Umkrystallisieren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol oder Wasser gelbe Nadeln, die unter dem Mikroskope je nach dem Lösungsmittel teils in Prismen, teils als Blättchen erschienen und den Schmelzpunkt 145° zeigten.

Eine Analyse des bei 100° getrockneten Präparates ergab folgendes Resultat:

I. 0,0927 g Substanz lieferten:
0,2585 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,07050 g Kohlenstoff,
0,0431 g Wasser, entsprechend 0,004788 g Wasserstoff.

II. 0,0803 g Substanz gaben bei 21,2° und 716 mm Barometerstand 8,7 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0093003 g Stickstoff.

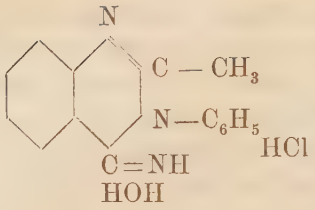
Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:		Gefunden: I.	II.
C_{15} = 180	76,27 %	76,05 %	—
H_{12} = 12	5,08 %	5,16 %	—
N_2 = 28	11,86 %	—	11,58 %
O = 16	6,77 %	—	—
236	99,98 %.		

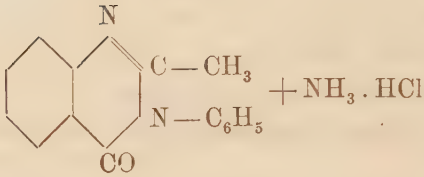
Die Analyse ergab sehr gute Zahlen auf das von mir erwartete, von Paal[1]) beschriebene 2-methyl-3-(n)phenyl-4-keto-dihydrochinazolin, auch zu benennen: Phen-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydromiazin.

Die Entstehung dieser Verbindung lässt sich nach der vorangegangenen Gleichung veranschaulichen; die Spaltung mit Salzsäure erfolgt folgendermassen:

---

[1]) Ber. d. chem. G. XXIV, 3056.





Das Ketomiazin löste sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Ligroïn in der Wärme; es ist unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kochendem, lässt sich jedoch aus grossen Mengen heissen Wassers umkrystallisieren. In kaustischen und kohlensauren Alkalien unlöslich.

Das oben beschriebene und erst nach längerem Kochen in Wasser lösliche Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 235—238° wurde durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein gewonnen und ergab das Resultat einer Stickstoffbestimmung für $C_9H_8N_2O$ stimmende Werte.

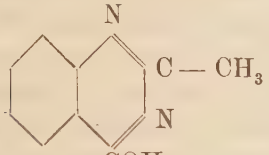
0,1015 g trockene Substanz lieferten bei 718 mm Barometerstand und 24° C. 17,2 cm³ Stickstoff.

Berechnet für $C_9H_8N_2O$:	Gefunden:
N — 17,50 %.	17,88 %.

Diese Verbindung ist identisch mit dem von Weddige[1]) aus Acetyl-o-amidobenzamid dargestellten Oxykörper; ich habe denselben, wie weiter unten angeführt, noch auf eine andere Weise erhalten.

[1]) J. f. prakt. Ch., 36, 143.

Es kommt ihm die Konstitution



zu.

Er ist von Weddige: Anhydroacetyl-o-amidobenzamid genannt; es trifft aber auch die Bezeichnung:

Phen-2-methyl-4-oxymiazin zu.

Analog wie salzsaures Anilin reagiert o- und p-Toluidin mit Acetyl-o-amidobenzonitril.

Einwirkung von Acetyl-o-amidobenzonitril auf salzsaures o-Toluidin.

Wie im vorigen Versuche erhitzte ich ein Molekül Acetyl-o-amidobenzonitril mit einem Moleküle frisch dargestelltem, exsiccatortrocknem salzsauren o-Toluidin in geschlossenem Rohre bei 200—220° zwölf Stunden lang. Das Reaktionsprodukt stellte eine homogene, dunkelgelb gefärbte, dann krystallinisch erstarrte Masse vor. Im oberen Teile des Rohres hatten sich Wassertröpfchen condensiert.

Ich spaltete auch dieses Produkt mit concentrierter Salzsäure, indem ich im geschlossenen Rohre zwei bis drei Stunden auf 125° erhitzte.

Die Versuchsröhre enthielt eine dunkelgrüne Flüssigkeit nebst ausgeschiedenen krystallinischen Massen. Ich löste das Ganze durch Aufkochen in Wasser, filtrierte ab und fällte mit Ammoniak; es schieden sich gelbe Flocken ab, die ich aus verdünntem Alkohole umkrystallisierte.

Es zeigte sich, dass wiederum zwei verschiedene Körper entstanden, nämlich ein bei 110—115° schmelzender, ausserdem der hoch schmelzende Oxykörper [236°].

Es war auch hier möglich, aus den mit Ammoniak gefällten Flocken durch Ligroïn das gesuchte Ketomiazin zu extrahieren; den gelb gefärbten Ligroïnauszug filtrierte ich vom Ungelösten ab, dampfte ein und krystallisierte aus verdünntem Alkohol. Ich erhielt so gelbliche Nadeln, die unter dem Mikroskope als prismenartige Zwillingsgebilde erschienen. Schmelzpunkt 110°.

Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz wies folgende Resultate auf:

I. 0,0848 g Substanz lieferten:

0,2386 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,06507 g Kohlenstoff,

0,0425 g Wasser, entsprechend 0,004722 g Wasserstoff.

II. 0,0944 g Substanz lieferten bei der Stickstoffbestimmung bei 20° und 728 mm Barometerstand 9,8 cm^3 feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0107914 g Stickstoff.

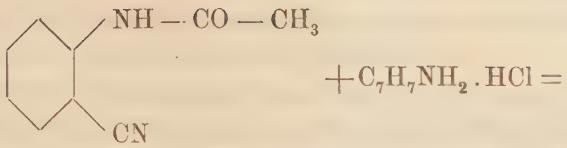
Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:		Gefunden: I.	II.
C_{16} = 192	— 76,80 %,	76,73 %	—
H_{14} = 14	— 5,60 %,	5,56 %	—
N_2 = 28	— 11,20 %,	—	11,35 %
O = 16	— 6,40 %,	—	—
250	100,00 %.		

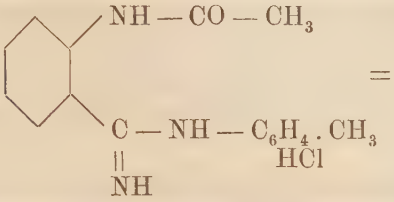
In Äther, Alkohol, Benzol löslich, in Ligroïn beim Erwärmen; in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem schwer löslich.

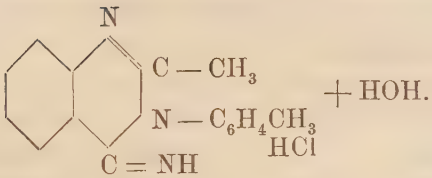
In verdünnten Säuren in der Kälte löslich, in verdünnten Alkalien beim Erwärmen.

Die Verbindung stellte das homologe Phen-2-methyl-3-o-Tolyl-4-ketodihydromiazin vor.

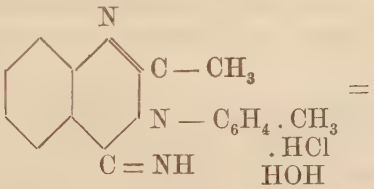
Dasselbe wird jedenfalls nach folgender Gleichung gebildet.

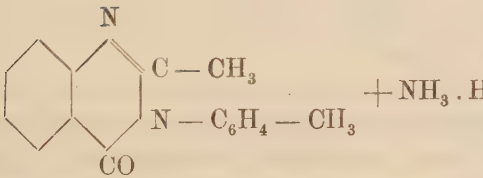






Die Abspaltung des Ammoniakrestes geht nach der Gleichung vor sich:





Der in Ligroïn ungelöst gebliebene Teil bildete nach dem Umkystallisieren aus verdünntem Alkohole gelbliche Nadeln, welche den Schmelzpunkt 234—236° zeigten, er bestand also aus demselben Oxyprodukt wie beim Versuche mit salzsaurem Anilin.

Auch hier war die Ausbeute eine sehr geringe, der grösste Teil des Reaktionsproduktes war Oxykörper.

Einwirkung von Acetyl-o-amidobenzonitril auf salzsaures p-Toluidin.

Ebenso wie bei den oben beschriebenen Versuchen wurde ein Molekül Acetyl-o-amidobenzonitril mit einem Molekül frisch bereitetem, exsiccatortrocknem salzsauren p-Toluidin im geschlossenen Rohre bei 200 — 220° zwölf Stunden lang erhitzt. Nach dieser Zeit hatten sich auch hier im obern Teile der Röhre reichlich Wassertröpfchen angesetzt.

Das Reaktionsprodukt selbst bestand aus einer gelblich gefärbten, homogenen, krystallinisch erstarrten Masse.

Ich versuchte nun, die Abspaltung der Imidogruppe mit salpetriger Säure vorzunehmen, um zu sehen, ob auf diese Weise bessere Ausbeuten von Ketobasen zu erzielen seien. Zu diesem Zwecke löste ich das Reaktionsprodukt in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure, filtrierte von eventuell wenig ungelöst gebliebenen harzigen Teilchen ab und setzte unter Kühlung in kleinen Mengen eine mässig concentrierte Natriumnitritlösung zu.

Die Flüssigkeit trübte sich allmählich, und es schieden sich nach kurzer Zeit an den Wandungen des Gefässes kleine Mengen brauner harziger Massen ab; erst nach längerem Stehen fielen gelbe, zum Teil deutlich krystallinische Flocken aus.

Die abfiltrierten und gut getrockneten Flocken extrahierte ich in der Wärme mit Ligroïn, um dieselben auf diese Weise von eventuell entstandenem Oxykörper zu trennen.

Ich erhielt so eine stark gelb gefärbte Ligroïnlösung, welche nach dem Eindampfen einen gelben Rückstand hinterliess, der aus verdünntem Alkohole in hellgelben Blättchen krystallisierte, die nach mehrmaligem Umlösen aus demselben Lösungsmittel als gelblich gefärbte, zusammenhängende Krystalle ausfielen, die unter

dem Mikroskope als wasserhelle Blättchen erschienen und den Schmelzpunkt 148° zeigten.

Wie die Analyse ergab, war der Körper das gesuchte Phen-2-methyl-3-p-Tolyl-4-ketodihydromiazin oder auch 2-Methyl-3-p-Tolyl-4-ketodihydrochinazolin.

Die Natriumnitritlösung resp. die salpetrige Säure wirkte also bei diesem Versuche in salzsaurer Lösung ebenso spaltend wie concentrierte Salzsäure im Rohre.

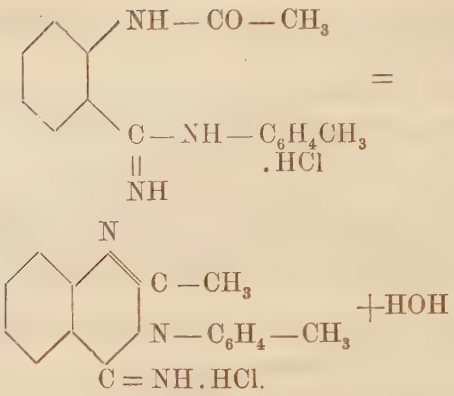
Analysenergebnis der bei 100° getrockneten Substanz:
0,07840 g Substanz ergaben:
0,2200 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,06000 g Kohlenstoff,
0,0390 g Wasser, entsprechend 0,004333 g Wasserstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:		Gefunden:
C_{16} = 192 —	76,80 %,	76,53 %,
H_{14} = 14 —	5,60 %,	5,52 %.
N_2 = 28 —	11,20 %,	—
O = 16 —	6,40 %,	—
250	100,00 %.	

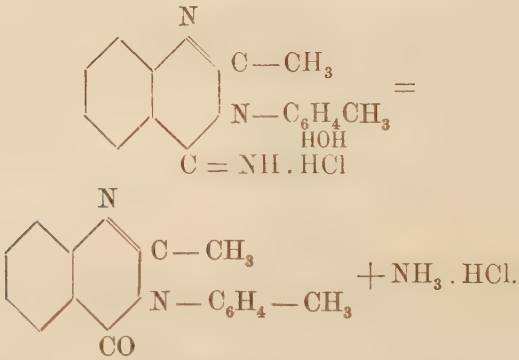
Leicht löslich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzol, Alkohol, Äther und Aceton. In Ligroïn niederer Fraktion in der Kälte spärlich, in der Wärme leicht löslich; in kaltem Wasser unlöslich, in kochendem Wasser ganz schwer löslich. In verdünnten Säuren schon in der Kälte löslich, in verdünnten Alkalien erst beim Erwärmen, scheidet sich aber aus letzteren beim Erkalten zum grössten Teil wieder ab.

Die Entstehungsgleichungen für das Ketoderivat sind analog dem vorhergehenden folgende:

$+ C_7H_7NH_2 . HCl =$



Die Spaltung:



Auch bei dieser Kondensation war die Entstehung des Oxymiazins zu bemerken, wenn auch nicht in so reichlicher Menge wie bei den früheren Versuchen. Der nach dem Ausziehen mit Ligroïn rückständige Teil, welcher nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol aus gelblichen Blättchen bestand, zeigte den Schmelzpunkt 234—236°.

Ferner fielen nach ein- bis zweitägigem Stehen aus dem Filtrate der Natriumnitritspaltung feine weisse Nädelchen, die ebenfalls den Schmelzpunkt 236° hatten, also auch Oxymiazin waren.

Um die allgemeine Anwendbarkeit der oben angegebenen Synthese zu zeigen, habe ich meine Versuche auch auf die acidylierten m-Amido-p-tolunitrile ausgedehnt.

Zur Darstellung des m-Amido-p-tolunitrils ging ich von para-Toluidin aus, führte dasselbe nach Gattermanns Angaben[1]) in das m-Nitro-p-Toluidin über und verwandelte das letztere nach der Vorschrift von v. Niementowsky in die gewünschte Amidoverbindung.

200 g para-Toluidin wurden zunächst mit 400 g Eisessig und 50 g Essigsäureanhydrid vier Stunden am Rückflusskühler gekocht und durch fraktionierte Destillation das entstandene Acetyl-p-Toluidin gereinigt.

Zur Nitrierung trug ich je 100 g Acetyl-p-Toluidin in kleinen Mengen von 1,0—1,5 g in 400 g Salpetersäure, sp. G. 1,45, ein und sorgte durch Kühlung, dass die Temperatur 30° C. nicht überstieg. Die rotbraune salpetersaure Lösung wurde in kaltes Wasser gegossen, wobei sich das m-Nitro-acetyl-p-toluidin in Form gelblicher Flocken ausschied, Schmelzpunkt 94—95°. Ausbeute bis 95% der theoretisch möglichen Menge.

Behufs Abspaltung der Acetylgruppe verseifte ich das m-Nitro-acetyl-p-toluidin mit berechneter Menge Kalilauge, indem ich das erstere in möglichst wenig Alkohol löste und sodann mit einer concentrierten Lösung von Kalilauge in Wasser versetzte. Nach dem Abkühlen schied sich das m-Nitro-p-toluidin in prächtig hellroten Nadeln, Schmelzpunkt 116°, ab.

Das m-Nitro-p-toluidin wurde nach der Sandmeyerschen Vorschrift[2]) diazotiert und das Diazotierungsprodukt mit Kupfercyanürlösung behandelt. Das resultierende Nitronitril reduzierte ich dann mit Zinn und Salzsäure zu m-Amido-p-tolunitril 1. $CH_3C_6H_3$ 3. NH_2 4. CN genau nach demselben Verfahren wie bei o-Nitrobenzonitril angegeben. Anstatt aus der Reduktionsflüssig-

[1]) Ber. d. chem. G. XVIII, 1483.

[2]) Journ. f. prakt. Ch. 40, 6—7.

keit das Zinn mit Schwefelwasserstoff zu entfernen und nachher das gebildete Tolunitril mit Natronlauge zu fällen, wie es v. Niementowsky empfiehlt, halte ich es für rationeller, das Tolunitril aus der salzsauren zinnhaltigen Lösung direkt mit Äther zu extrahieren.

Ich bekam auf diese Weise oft bis 80% der theoretischen Ausbeute an Nitril. Nach einmaligem Umkrystallisieren zeigten die Krystalle den Schmelzpunkt 93—94°.

Zur Darstellung des m-Acetylamido-p-tolunitrils $CH_3C_6H_3—NHCOCH_3 . CN$ verfuhr ich nach v. Niementowsky[1]), indem ich das Amidonitril kurze Zeit mit Essigsäurenanhydrid erwärmte; ich erhielt so nach dem Neutralisieren mit calcinierter Soda und Umkrystallisieren der enstandenen Verbindung weisse spitze Nadeln vom Schmelzpunkt 133°.

Die Eigenschaften stimmen mit den Angaben von v. Niementowsky.

Einwirkung von m-Acetylamido-p-tolunitril auf salzsaures Anilin.

Nach zwölfstündigem Erhitzen von einem Molekül m-Acetylamido-p-tolunitril und einem Molekül frisch bereitetem, exsiccatortrocknem salzsauren Anilin, analog den früheren Versuchen, im Rohre auf 200—220° C. stellte das Reaktionsprodukt eine dunkelgelb gefärbte, krystallinische, homogene Masse vor; im obern Teile des Rohres waren Wassertröpfchen wahrzunehmen.

Bei einem Versuche der Kondensation von m-Acetylamido-p-tolunitril mit salzsaurem Anilin untersuchte ich das entstandene Kondensationsprodukt, ohne vorher zu spalten.

Ich löste zu diesem Zwecke in heissem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure und fällte mit con-

---

[1]) J. f. prakt. Ch. 40, 8.

centriertem Ammoniak. Es schied sich ein gelbgrüner, hin und wieder krystallinischer Niederschlag aus; denselben löste ich durch Erwärmen auf dem Wasserbade in Alkohol und versetzte bis zur beginnenden Trübung mit Wasser.

Beim langsamen Abkühlen erhielt ich feine, gelbgrünliche Nädelchen, die jedoch einen sehr unglatten Schmelzpunkt besassen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohole war der Schmelzpunkt immer noch sehr unscharf; der Körper sinterte bei 110° zusammen und schmolz erst vollständig bei 160°.

Eine im Exsiccator getrocknete Menge dieser Substanz ergab bei der Elementaranalyse folgende Werte:

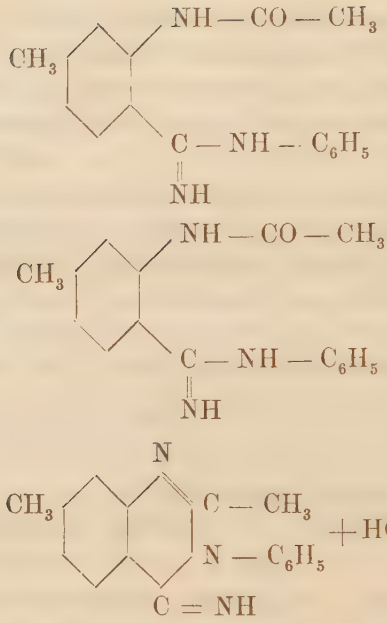
I. 0,1303 g Substanz lieferten:
0,3620 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,09872 g Kohlenstoff,
0,0727 g Wasser, entsprechend 0,008077 g Wasserstoff.

II. 0,1422 g derselben Substanz gaben bei 20° C. und 725 mm Barometerstand 20,4 cm^3 feuchten Stickstoff, entsprechend 0,022195 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:		Gefunden: I.	II.
C_{16} =	192	— 77,10 %,	75,76 %	—
H_{15} =	15	— 6,02 %,	6,21 %	—
N_3 =	42	— 16,86 %,	—	15,08 %
	249	99,98 %.	—	—

Wie aus diesen Zahlen zu ersehen ist, stimmen die Analysenergebnisse nur annähernd auf die Verbindung $C_{16}H_{15}N_3$, welche wir uns nach folgenden Gleichungen entstanden denken:

$$CH_3 . C_6H_3 \begin{matrix} NH - CO - CH_3 \\ CN \end{matrix} + C_6H_5NHH =$$



Ich unterwarf die Substanz nochmals einer zweimaligen Umkrystallisation; der Schmelzpunkt jedoch blieb ein sehr unglatter, dem vorigen ähnlicher.

Die Analyse dieses Produktes ergab aus 0,1202 g exsiccatortrockener Substanz:

I. 0,3315 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,09041 g Kohlenstoff,
0,0655 g Wasser, entsprechend 0,007281 g Wasserstoff.

II. 0,1200 g Substanz ergaben bei 22° C. u. 725 mm Barometerstand 15,9 cm³ feuchten Stickstoff.

	Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:	Gefunden: I.	II.
C_{16} =	192 — 77,10%,	75,21%	—
H_{15} =	15 — 6,02%,	6,07%	—
N_3 =	42 — 16,86%,	—	14,38%
	249 99,98%.	—	—

Eine fernere Analyse des nun nochmals in verdünnter Salzsäure gelösten und hierauf mit Ammoniak gefällten Präparates ergab nach zweimaligem Umkrystallisieren, bei 100° getrocknet, folgende Werte:

I. 0,1269 g Substanz ergaben:

0,3564 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,09720 g Kohlenstoff,

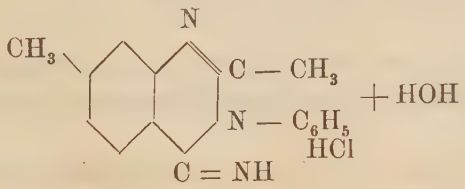
0,0695 g Wasser, entsprechend 0,007722 g Wasserstoff.

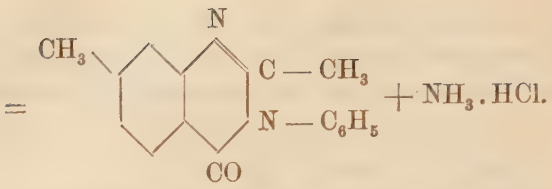
II. 0,1084 g derselben Substanz ergaben bei 20° C. und 724 mm Barometerstand 12,5 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0134875 g Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{15}N_3$:		Gefunden: I.	II.
C_{16} = 192	— 77,10 %,	76,50 %	—
H_{15} = 15	— 6,02 %,	6,10 %	—
N_3 = 42	— 16,86 %,	—	12,46 %
219	99,98 %.	—	—

Wie aus diesen Analysenresultaten zu ersehen, nimmt bei jedesmaligem Umkrystallisieren der Stickstoffgehalt über je ein Prozent ab; es scheint also eine partielle Abspaltung der Imidogruppe einzutreten und der Körper von sehr leichter Veränderlichkeit zu sein, da ja auch die Werte der Kohlenstoffberechnungen um mehr als ein Prozent differieren.

Meine früheren Versuche haben nun ergeben, dass die Imidogruppe beim Erhitzen mit Salzsäure unter Druck vollständig abgespalten wird und so die Ketobase folgender Konstitution entsteht:





Die Spaltung gelingt leicht durch zwei- bis dreistündiges Erhitzen mit concentrierter Salzsäure im Rohre auf 120° C. Die entstandene Reaktionsmasse stellte eine grünlich-gelb gefärbte, mit Krystallen durchsetzte Flüssigkeit vor.

Nach Verdünnen dieser Mischung mit Wasser und Erhitzen auf dem Wasserbade bis zur Lösung filtrierte ich von eventuellen Unreinlichkeiten ab und fällte zur Abscheidung der Base mit concentriertem Ammoniak. Es fiel ein gelblich gefärbter, hin und wieder krystallinisch erscheinender Niederschlag aus, welchen ich trocknete und aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte. Derselbe sinterte bei der Schmelzpunktprobe bei 178 bis 180° zusammen, färbte sich dann dunkel und schmolz erst vollständig bei 255—257° C.

Es waren also auch hier zwei Körper entstanden, worunter hauptsächlich der hochschmelzende Oxykörper.

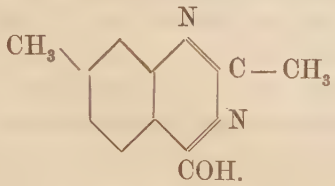
Da der höher schmelzende Körper in Ligroïn unlöslich war, der nieder schmelzende dagegen in heissem Ligroïn löslich, so konnte ich die beiden mittelst Ligroïn trennen.

Ich liess den stark gelb gefärbten Ligroïnauszug abdunsten und nahm den gelb krystallinischen Rückstand in verdünntem Alkohole auf, aus dem gelblichweisse spitze Nadeln, Schmelzpunkt 177° C., krystallisierten.

Unter dem Mikroskope erschienen dieselben als korallenförmige ineinandergeschachtelte durchsichtige Nadeln.

Der nach dem Auszug mit Ligroïn ungelöst ge-

bliebene Teil des Kondensationsproduktes bildete nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohole gelblich gefärbte Nadeln, Schmelzpunkt 255—256°; es ist das von v. Niementowsky[1]) dargestellte und bereits beschriebene β-Methyl-δ-oxy-m-toluchinazolin, welches aus o-Amido-p-toluylamid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhalten wurde und folgende Konstitution hat:



Diesem Körper steht noch folgende Benennung zu: Tolu-2-methyl-4-oxymiazin.

Im eingeengten Filtrate der Ammoniakfällung waren noch kleine Mengen des Oxykörpers gelöst enthalten, welche auf Zusatz von noch etwas Ammoniak in gelblichen Flocken ausfielen. Schmelzpunkt 257°.

Bei einem ferneren Versuche führte ich die Spaltung des Kondensationsproduktes aus p-Tolunitril und salzsaurem Anilin statt mit Salzsäure im Rohre mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung aus, wie bereits bei einer früheren Spaltung des Produktes von Amidobenzonitril mit salzsaurem Anilin.

Die Spaltung verläuft, wie früher angegeben, analog der obigen Formel.

Beim Versetzen der salzsauren Lösung des Reaktionsproduktes mit Natriumnitrit setzten sich trotz Kühlung an den Wandungen des Gefässes harzige, dunkelbraun gefärbte Massen ab; nach einiger Zeit schieden sich dann gelblichweisse, nadelförmige Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohole als schwach gelb gefärbte spitze Nadeln er-

[1]) J. f. prakt. Chem. 40, 13.

schienen und den schon von dem vorigen Versuche bekannten Schmelzpunkt 177° zeigten.

Dieser Körper ist homolog dem aus o-Amidobenzonitril mit salzsaurem Anilin erhaltenen 2-Methyl-3(n)-phenyl-4-ketodihydrochinazolin oder Phen-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydromiazin und muss als Tolu-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydromiazin bezeichnet werden. Die Bildung des Oxykörpers war bei diesem Versuche nicht bemerkbar; erst nach zehn- bis zwölfstündigem Stehen schieden sich aus dem Filtrate lange weisse, harte, spitze Nadeln vom Schmelzpunkte 255—256°.

Analysenergebnis der bei 100° getrockneten Substanz:

I. 0,1251 g Substanz lieferten:

0,3514 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,10542 g Kohlenstoff,

0,0672 g Wasser, entsprechend 0,007466 g Wasserstoff.

II. 0,1056 g Substanz lieferten:

0,2965 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,08086 g Kohlenstoff,

0,0559 g Wasser, entsprechend 0,006211 g Wasserstoff.

III. 0,1306 g derselben Substanz gaben bei 15° C. und 714,5 mm Barometerstand 13,2 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,014480 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{16}	= 192	— 76,80%,	76,60%,	76,57%,	—
H_{14}	= 14	— 5,60%,	5,98%,	5,90%,	—
N_2	= 28	— 11,20%,	—	—	11,08%.
O	= 16	— 6,40%,	—	—	—
	250	100,00%.			

Die Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther; in Ligroïn niederer Fraktion beim Erwärmen. In kaltem Wasser nahezu unlöslich, in kochendem Wasser schwer löslich.

In verdünnten Säuren in der Kälte wenig, beim Kochen etwas mehr löslich; in verdünnten Alkalien auch beim Erwärmen ziemlich schwer löslich.

Einwirkung von m-Acetylamido-p-tolunitril auf salzsaures p-Toluidin.

Diesen Versuch machte ich analog den oben angegebenen. Ich erhitzte gleiche Moleküle m-Acetylamido-p-tolunitril und salzsaures frisch bereitetes p-Toluidin im geschlossenen Rohre zehn bis zwölf Stunden lang bei 200—220° C. Das Reaktionsprodukt stellte eine gleichmässige, gelb gefärbte krystallinisch erstarrte Masse vor; im obern Teile des Rohres hatten sich Wassertröpfchen in reichlicher Masse kondensiert.

Ich löste dasselbe unter Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser unter Erwärmen auf dem Wasserbade, worin sich das ganze ziemlich leicht löste und behandelte das Filtrat mit einer concentrierten Lösung von Natriumnitrit unter Eiskühlung.

Auch hier war trotz des langsamen Zusatzes von Natriumnitrit zu der Lösung eine ziemlich lebhafte Einwirkung zu bemerken; an den Wandungen schieden sich zuerst kleine Mengen dunkel gefärbter harziger Massen ab, und erst nach längerem Stehen und öfterem Umrühren fielen gelblich weisse krystallinische Flocken aus.

Dieselben krystallisierte ich einigemale aus mässig verdünntem Alkohole und erhielt so gelbliche, glänzende Blättchen, Schmelzpunkt 184—185°.

Bei der Schmelzpunktnahme sinterte der Körper bei 180° zusammen und schmolz erst vollständig bei dem angegebenen Schmelzpunkt. Ich kochte wegen des nicht ganz glatten Schmelzpunktes die Substanz nochmals mit Blutkohle in verdünntem Alkohole, die ausgeschiedenen Krystalle zeigten jedoch dieselben Schmelzpunktserscheinungen.

Eine Entstehung von Oxykörpern war bei diesem Versuche nicht zu bemerken.

Das Filtrat der Natriumnitritspaltung ätherte ich wegen der gering erhaltenen Ausbeute gut aus, konnte aber keine Substanz daraus gewinnen.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

I. 0,09010 g Substanz lieferten:

0,2554 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,06965 g Kohlenstoff,

0,0519 g Wasser, entsprechend 0,005678 g Wasserstoff.

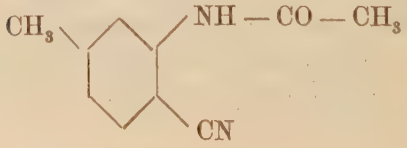
II. 0,0920 g derselben Substanz ergaben bei 25° C. und 724 mm Barometerstand 9,2 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,0097428 g Stickstoff.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O$:		Gefunden: I.	II.
C_{17} = 204	— 77,27 %,	77,30 %	—
H_{16} = 16	— 6,06 %,	6,39 %	—
N_2 = 28	— 10,60 %,	—	10,91 %
O = 16	— 6,06 %,	—	—
264	99,99 %.		

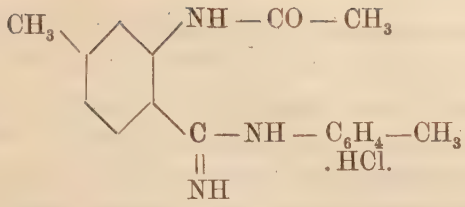
Die Verbindung löst sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in Äther und Alkohol; etwas in Benzol, reichlicher beim Erwärmen. In Ligroïn und Wasser selbst beim Kochen sehr schwer löslich.

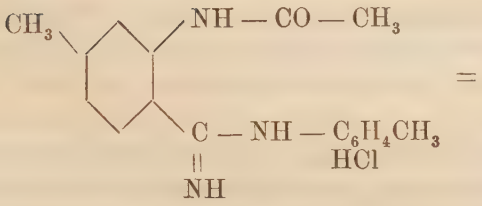
In verdünnten Säuren und Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwer, beim Kochen etwas leichter löslich.

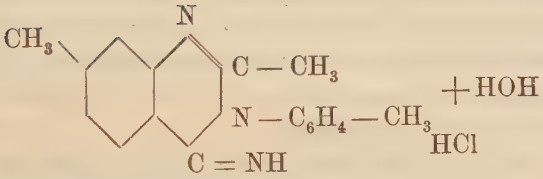
Die Analysenergebnisse stimmen für den erwarteten Körper, für dessen Entstehung folgende Gleichungen aufzustellen sind:

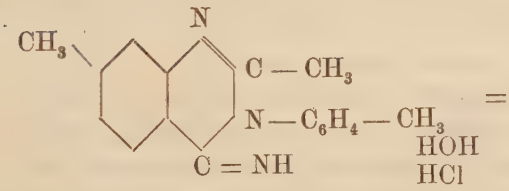


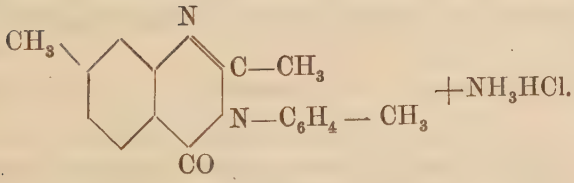
$+ C_7H_7NH_2 . HCl =$











Derselbe ist ein homologer des vorigen und kommt ihm die Benennung Tolu-2-methyl-3-tolyl-4-ketodihydrochinazolin oder p-Tolu-2-methyl-3-p-tolyl-4-ketodihydromiazin zu.

Einwirkung von m-Acetylamido-p-tolunitril auf salzsaures o-Toluidin.

Zum Schlusse suchte ich noch das Nitril mit salzsaurem o-Toluidin zu condensieren.

Das Reaktionsprodukt sah ebenso, wie bei den analogen Versuchen aus; beim Spalten desselben, das ich sowohl mit Salzsäure, als auch mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung ausführte, bekam ich jedoch stets nur harzige, in keinem Lösungsmittel zu krystallisierende Massen.

Die Schmelzpunktsbestimmungen der verschiedenen Versuche zeigten ausserdem hauptsächlich das Auftreten von entstandenen Oxykörpern. Auch ein Versuch, die harzigen Massen von den Oxykörpern durch die Löslichkeitseigenschaften in verdünnten Alkalien und Äther zu trennen, misslang. Es war keine zu Analysenzwecken reine Substanz zu erhalten.

Die harzigen Massen hatten ein gelbbraunes Aussehen und lösten sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. Wenig löslich in kaltem Benzol, reichlicher beim Kochen. Im Überschusse von kochendem Wasser löslich, beim Erkalten scheidet sich jedoch alles harzig wieder ab.

Auch fraktionierte Fällungsversuche mit Ligroïn, in dem der Körper unlöslich war, oder mit Benzol aus der ätherischen Lösung führten zu negativem Resultate.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf acidylierte o-Amidobenzonitrile.

Wie in der Einleitung näher angegeben, wollte ich die o-Amidobenzonitrile nach der bekannten Pinnerschen Methode in Imidoäther verwandeln, um aus letzteren mit Aminen Körper der Amidinreihe zu erhalten, welche Verbindungen sehr wahrscheinlich zu Miazinderivaten sich condensieren würden.

Die Imidoätherbildung trat indessen nicht ein, es fand vielmehr gleich Kondensation zu Oxymiazinen statt.

Meine Versuche sind folgende:

Nach kurzem Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas auf die mit etwas absolutem Alkohole versetzte Benzollösung des Acetyl-o-amidobenzonitrils schied sich ein weisser krystallinischer Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltrieren beim Stehen an der Luft bald gelb färbte.

Zur Reinigung wurde derselbe in kochendem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Ich erhielt so weisse Krystalle, die unter dem Mikroskope als undurchsichtige undeutliche krystallinische Massen erschienen. Der Schmelzpunkt dieses Salzes war ein sehr unglatter; bei 233° war Dunkelfärbung wahrzunehmen, bei 300° sinterte derselbe zusammen und schmolz erst bei 315—317°.

Die Chlorbestimmung lieferte für 0,1484 g der bei 100° getrockneten Substanz 0,1060 Chlorsilber, entsprechend 0,02622 g Chlor.

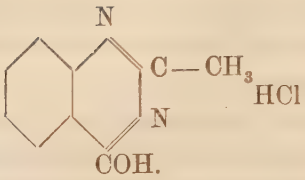
Berechnet für $C_9H_8N_2O.HCl$:	Gefunden:
Chlor = 18,06 %.	17,66 %.

In kaltem Wasser etwas löslich, leichter in heissem Wasser; in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur schwer, beim Kochen leichter löslich. Unlöslich, auch beim Kochen in Äther, Ligroïn, Benzol und Aceton. In verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich.

Der Chlorbestimmung nach ist der Körper das salzsaure Salz von Phen-oxymethylmiazin, welches von Weddige[1]) bereits durch Eindampfen des Phenoxymethylmiazins mit Salzsäure dargestellt worden ist und dem folgende Konstitution zukommt:

---

[1]) J. f. prakt. Ch. 36, 147.



Platindoppelsalz $[C_9H_8N_2O]_2H_2PtCl_6$.

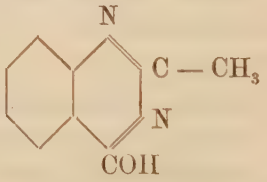
Auf Zusatz einer wässerigen Lösung von Platinchlorid zu der concentrierten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fiel nach kurzer Zeit ein rotgelber krystallinischer Niederschlag aus, der sich an der Luft bald dunkel färbte.

Bei der Platinbestimmung ergaben 0,1861 g der bei 100° getrockneten Substanz nach dem Ausglühen 0,0501 g Platin.

Berechnet für $[C_9H_8N_2O]_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Platin = 26,66 %.	26,92 %.

Reichlich löslich in Alkohol und Wasser. Unlöslich in Äther.

Durch vorsichtigen Zusatz von Kalilauge zu der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fiel ein weisser krystallinischer Niederschlag aus. Der Schmelzpunkt lag nach dem Umkrystallisieren bei 233—234°, und ausserdem zeigte die Verbindung die von Weddige[1]) für das Oxymiazin:



angegebenen Eigenschaften.

---

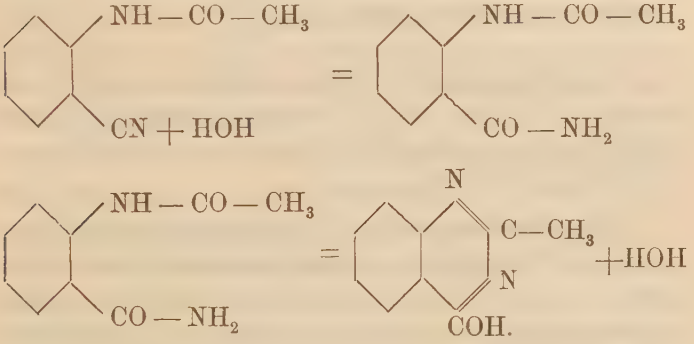
[1]) J. f. prakt Chem. 36, 143.

Eine weitere mir geglückte Darstellungsweise dieser Verbindung möchte ich hier noch anführen.

Ich liess auf einen Teil Acetyl-o-amidobenzonitril einen Teil Kalilauge in wässeriger Lösung ungefähr eine Stunde lang auf dem Wasserbade einwirken. Die entstandene klare Lösung säuerte ich vorsichtig mit Essigsäure an, wobei gelblich weisse Nadeln auskrystallisierten, welche schon nach einmaligem Umlösen aus verdünntem Alkohol obigen Schmelzpunkt 233° zeigten.

Unter dem Mikroskope Prismen. Die Ausbeute bei diesen Versuchen ist sozusagen eine theoretische.

Es ist anzunehmen, dass das Oxymiazin aus dem Acetyl-o-amidobenzonitril unter intermediärer Säureamidbildung und darauffolgender Wasserabspaltung nach folgender Gleichung entsteht:



Analysenergebnis:

I. 0,0862 g Substanz lieferten:

0,2142 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,05841 g Kohlenstoff,

0,0396 g Wasser, entsprechend 0,00440 g Wasserstoff.

II. 0,0898 g derselben Substanz gaben bei 15° C. und 726 mm Barometerstand 14 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,015624 g Stickstoff.

	Berechnet für $C_9H_8N_2O$:		Gefunden: I.	II.
C_9	= 108 —	67,50 %,	67,76 %	—
H_8	= 8 —	5,00 %,	5,10 %	—
N_2	= 28 —	17,50 %,	—	17,42 %
O	= 16 —	10,00 %,	—	—
	160	100,00 %.		

Eigenschaften sind die bekannten.

Um zu zeigen, dass die Oxymiazinbildung auch bei anderen Säurederivaten des o-Amidobenzonitrils vor sich geht, habe ich die Reaktion mit Propionyl-o-Amidobenzonitril versucht.

Zunächst noch über die Darstellung des

Propionylamidobenzonitrils $C_6H_4 \begin{cases} NH - CO - C_2H_5 \\ CN. \end{cases}$

Zur Erlangung des Propionylamidobenzonitrils erwärmte ich einen Teil o-Amidobenzonitril mit zwei Teilen Propionsäureanhydrid auf dem sprudelnden Wasserbade zwanzig Minuten lang.

Das Reaktionsprodukt, welches gelb gefärbt war, goss ich in Wasser und versetzte dasselbe mit calcinierter Soda bis zur alkalischen Reaktion; es fielen gelbe krystallinische Massen aus, die nach dem Auswaschen mit Wasser zunächst aus Benzol oder Ligroïn, hierauf aus kochendem Wasser umgelöst wurden.

Ich erhielt beidemal feine weisse, seidenglänzende Nadeln, Schmelzpunkt 119°, welche sublimierbar waren.

Die Elementaranalyse der exsiccatortrocknen Substanz ergab folgende Resultate.

0,0835 g Substanz lieferten:
0,2118 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,05776 g Kohlenstoff.
0,0426 g Wasser, entsprechend 0,004733 g Wasserstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:		Gefunden:
C_{10} = 120	— 68,97 %,	69,17 %
H_{10} = 10	— 5,74 %,	5,66 %
N_2 = 28	— 16,09 %,	—
O = 16	— 9,19 %,	—
174	99,99 %.	

In Ligroïn und Wasser ist das Propionylamidobenzonitril bei gewöhnlicher Temperatur spärlich löslich, reichlich in beiden Lösungsmitteln nach längerem Kochen; in Äther, Alkohol, Benzol leicht löslich. In verdünnten Alkalien schon in der Kälte leicht löslich, in Säuren beim Erwärmen.

Lässt man auf das Propionylamidobenzonitril, welches in wasserfreiem Benzol und etwas absolutem Alkohol gelöst ist, gut getrocknetes Salzsäuregas einwirken, so fallen, wie bei dem vorigen Versuche, schneeweisse Krystalle aus, die ziemlich beständig sind und den Schmelzpunkt 256—257° zeigten [bei 250° findet Zusammensintern statt].

Die Krystalle stellten unter dem Mikroskope weisse krystallinische undeutliche Massen vor.

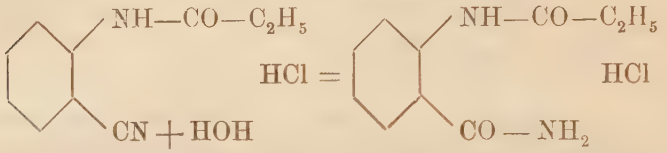
Eine Chlorbestimmung lieferte für 0,1631 g der bei 100° getrockneten Substanz 0,1105 g Chlorsilber, entsprechend 0,02733 g Chlor.

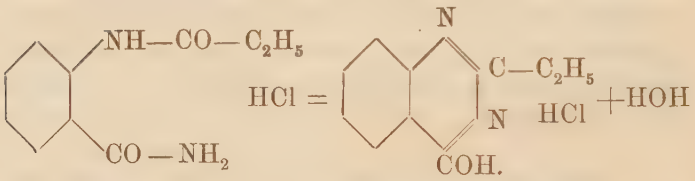
Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O.HCl$:	Gefunden:
Chlor = 16,86 %.	16,76 %.

Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser. In Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur sehr schwer, erst beim Kochen in grossem Überschusse des Lösungsmittels löslich. In Äther, Benzol, Ligroïn auch beim Erhitzen vollständig unlöslich. Leicht löslich in verdünnten Alkalien und Säuren.

Die Analyse ergab also auch hier das Entstehen des salzsauren Salzes von Phen-2-äthyl-4-oxymiazin;

ebenso wie bei dem vorigen Versuche ist also nicht der zu erwartende Imidoäther, sondern das salzsaure Salz nach folgender Gleichung entstanden:





Auf Zusatz einer concentrierten Platinchloridlösung zu der concentrierten wässerigen Lösung dieses Salzes fiel ein rotbrauner krystallinischer Niederschlag, bestehend aus dem Platindoppelsalze; dasselbe war jedoch sehr unbeständig und färbte sich stets nach kürzester Zeit dunkel. Auch eine alkoholische Platinchloridlösung führte zu keinem brauchbaren Resultate.

Auf vorsichtigen Zusatz von verdünnter Kalilauge zu der concentrierten wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fielen weisse, voluminöse Kryställchen aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Benzol als lange weisse, glänzende, unter dem Mikroskope durchsichtige Nadeln erschienen.

Schmelzpunkt 232—233°.

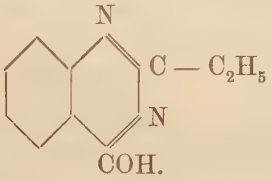
Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0,0840 g Substanz:
0,2135 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,05759 g Kohlenstoff.
0,0434 g Wasser, entsprechend 0,004822 g Wasserstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:			Gefunden:
C_{10}	= 120	— 68,97 %,	69,30 %
H_{10}	= 10	— 5,74 %,	5,74 %
N_2	= 28	— 16,09 %,	—
O	= 16	— 9,19 %,	—
	174	99,99 %.	

Die Base war leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. In kochendem Ligroïn niederer Fraktion war dieselbe etwas löslich, sie schied sich jedoch vollständig nach dem Erkalten wieder ab. Von verdünnten Alkalien und Säuren wurde sie leicht aufgenommen.

Die Analysenzahlen ergaben auch hier die Entstehung des erwarteten Phen-2-äthyl-4-oxymiazins



Besonders ausführlich und unter variierten Bedingungen habe ich die Überführung der Acetyl-m-amidotolunitrilverbindung in das betreffende Tolumethyloxymiazin studiert.

Zunächst liess ich auf das in wasserfreiem Benzol und etwas absolutem Alkohol gelöste Acetylamidotolunitril getrocknetes Salzsäuregas einwirken; in kurzer Zeit schieden sich feine weisse Krystalle ab, die an der Luft unverändert blieben und unter vorhergehender Dunkelfärbung und Zusammensintern bei 260° schmolzen.

Eine Chlorbestimmung dieser exsiccatortrocknen Substanz lieferte folgende Werte:

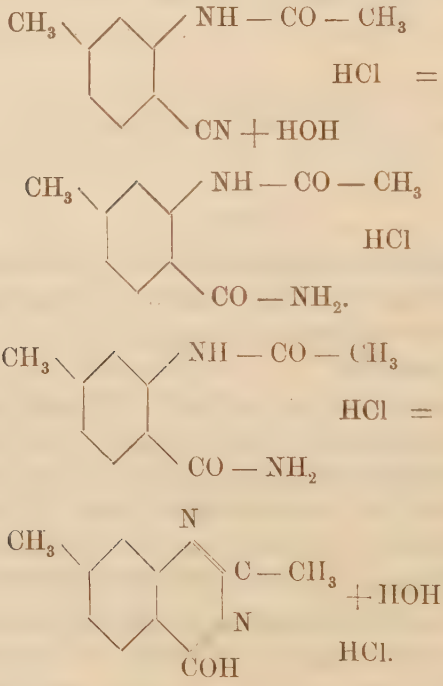
0,1543 g Substanz gaben 0,1053 g Chlorsilber, entsprechend 0,0260 g Chlor.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$. HCl:	Gefunden:
Chlor = 16,86 %.	16,84 %.

Leicht löslich in Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur. Spärlich löslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in kochendem Alkohol. In verdünnten Säuren und Alkalien in der Kälte wenig, beim Kochen mehr löslich. Unlöslich in Äther, Ligroïn und Benzol.

Die Verbindung besteht also aus dem salzsauren Salze des Tolu-2-methyl-4-oxymiazins[1]), welches von v. Niementowsky aus Amido-p-Toluylamid mit Essigsäureanhydrid erhalten und als β-Methyl-δ-oxy-m-toluchinazolin beschrieben ist.

Das Oxymiazin entsteht nach folgender Gleichung:



[1]) J. f. prakt. Chem. 40, 14.

Platindoppelsalz $[C_{10}H_{10}N_2O]_2H_2PtCl_6$.

Aus dem salzsauren Salze in wässeriger Lösung fällt auf Zusatz einer Platinchloridlösung ein gelbroter krystallinischer Niederschlag; derselbe wurde mit Äther-Alkohol gut ausgewaschen und getrocknet. Das Platinsalz war beständiger als die oben beschriebenen und veränderte sich nicht beim Stehen an der Luft.

Die Platinbestimmung der exsiccatortrocknen Substanz ergab folgende Werte:

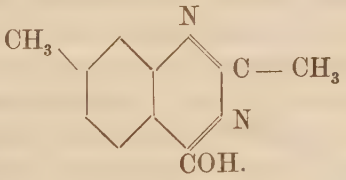
0,1961 g Substanz verlor beim Trocknen bei 100 — 125° C. 0,0137 g; es entspricht dies 3 Molekülen Krystallwasser.

0,1824 g krystallwasserfreie Substanz ergaben ferner beim Glühen 0,0475 g Platin.

Berechnet für $[C_{10}H_{10}N_2O]_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Platin = 26,04 %,	25,68 %
Wasser = 6,65 %.	6,98 %.

Das Platindoppelsalz war etwas löslich in Alkohol und Wasser. Unlöslich in Äther.

Aus dem salzsauren Salze wurde nach der bereits beschriebenen Methode mit Kalilauge das von v. Niementowsky[1]) näher beschriebene Oxymiazin folgender Zusammensetzung erhalten:



Schmelzpunkt 254—255°.

Eigenschaften: die bekannten.

Mit Pottaschelösung war aus dem salzsauren Salze die Base nicht oder nur sehr schwer zu erhalten.

---

[1]) J. f. prakt. Chem. 40, 14.

In derselben Weise, wie bei den früheren, verlief ein Versuch, indem ich die Acetylamidotolunitrilverbindung in Isobutylalkohol löste und getrocknetes Salzsäuregas einleitete.

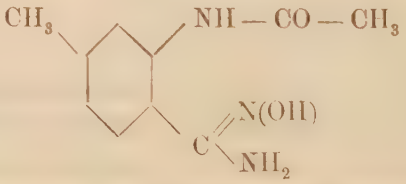
Ich bekam dasselbe salzsaure Salz des Tolumethyloxymiazins; also auch hier fand die Ringbildung glatt statt, und es entstanden nicht die eigentlich zu erwartenden Imidoäther nach Pinner.

Eine Stickstoffbestimmung dieses bei 100° getrockneten Salzes ergab aus 0,1510 g Substanz bei 21° C. und 720 mm Barometerstand 18 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,01935 g Stickstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O.HCl$:	Gefunden:
$N = 13{,}30\,\%$.	$12{,}81\,\%$.

Ein weiterer Versuch mit Acetylamidotolunitril und der berechneten Menge Kalilauge führte, analog dem oben bei Acetylamidobenzonitril angegebenen, unter partieller Verseifung ebenfalls zum Oxymiazin. Schmelzpunkt 255°. Eigenschaften: die gleichen.

Auch beim Kochen äquimolekularer Mengen Acetyl-o-amidotolunitrils mit der salzsauren Lösung von Hydroxylamin, circa drei Stunden auf dem Wasserbade, schieden sich aus dem Reaktionsprodukte nach Versetzen mit Wasser lange, feine weisse Nadeln, welche wiederum den Schmelzpunkt 254° zeigten und aus demselben Oxymiazin bestanden, wie aus den Werten der Elementaranalyse zu ersehen. Eigentlich wäre hier, da die Nitrile sonst ziemlich leicht Hydroxylamin addieren, das Amidoxim



zu erwarten gewesen, jedoch fand wieder Ringbildung statt.

Analysenergebnis:

0,1513 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben: 0,3823 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,01042 g Kohlenstoff, 0,0844 g Wasser, entsprechend 0,009377 g Wasserstoff.

Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:			Gefunden:
C_{10}	= 120 —	68,96 %,	68,68 %,
H_{10}	= 10 —	5,75 %,	6,19 %.
N_2	= 28 —	16,09 %,	—
O	= 16 —	9,19 %,	—
	174	99,99 %.	

Eigenschaften: die bekannten.

Weitere Versuche stellte ich noch mit den Propionyl- und Benzoyl-Verbindungen des Amido-p-tolunitrils an.

Propionylamido-p-tolunitril.

$$CH_3 - C_6H_3 \begin{cases} NH - CO - C_2H_5 \\ CN. \end{cases}$$

Analog der Darstellung des Propionylamidobenzonitrils verfuhr ich auch bei diesem Versuche.

Ich liess auf einen Teil Amido-p-tolunitril zwei Teile Propionsäureanhydrid [Schmelzpunkt 164,5°] auf dem sprudelnden Wasserbade zwanzig Minuten lang einwirken. Das vollständig in Lösung gegangene Reaktionsprodukt stellte eine rötlichgelbe Flüssigkeit vor, welche ich in Wasser goss und mit calcinierter Soda neutralisierte. Es fielen hierbei krystallinische, etwas gelb gefärbte Massen aus.

Dieselben nahm ich zur Reinigung von eventuell noch anhängender unorganischer Substanz in Benzol oder Ligroïn auf, worin sich die Verbindung beim Kochen leicht löste, und krystallisierte sodann aus viel kochendem Wasser um.

Ich erhielt seidenhaarige, weisse glänzende Krystalle, welche unter dem Mikroskope als Haufwerke durchsichtiger, prismatischer Nädelchen erschienen.

Schmelzpunkt 136—137°. Ausbeute war eine theoretische.

Die Analyse der exsiccatortrocknen Substanz ergab folgende Werte:

0,1064 g Substanz lieferten:
0,2734 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,07365 g Kohlenstoff, 0,0606 g Wasser, entsprechend 0,06733 g Wasserstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
C_{11} = 132	— 70,21 %,	70,07 %
H_{12} = 12	— 6,38 %,	6,328 %
N_2 = 28	— 8,50 %,	—
O = 16	— 14,90 %,	—
188	99,99 %.	

Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroïn und Aceton. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter beim Kochen, scheidet sich beim Erkalten teilweise wieder ab. In verdünnten Alkalien und Säuren in der Kälte wenig, beim Erwärmen reichlich löslich.

Lässt man auf dieses Propionylamidotolunitril, welches in wasserfreiem Benzol und wenig absolutem Alkohole gelöst, getrocknetes Salzsäuregas einwirken, so scheiden sich in kurzer Zeit kleine gelblich weisse, starke Krystallmassen aus, die nach dem Auflösen in Alkohol und Fällen mit Äther rein weisse Krystalle darstellten. Schmelzpunkt 277°.

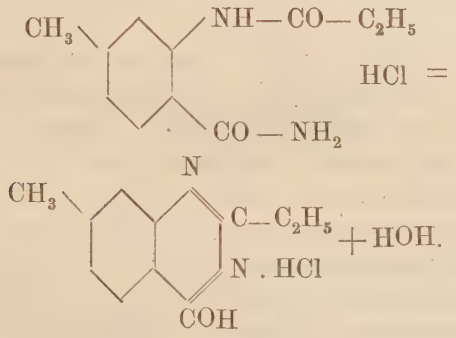
Der Schmelzpunkt war, wie auch bei den früheren salzsauren Salzen, kein glatter, der Körper sinterte bei 270° zusammen und färbte sich dunkel, um dann bei dem angegebenen Schmelzpunkt zu schmelzen. Das Salz zeigte hydroskopische Eigenschaften.

Eine Chlorbestimmung ergab für 0,1715 g Substanz 0,1070 g Chlorsilber, entsprechend 0,02647 g Chlor.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$. HCl:	Gefunden:
Chlor = 15,81 %.	15,43 %.

Leicht löslich in Wasser. Schwer löslich bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol, leichter beim Kochen. Unlöslich in Äther, Ligroïn und Benzol.

Es entstand also auch hier nach unten angegebener Gleichung das salzsaure Salz des Tolu-2-äthyl-4-oxymiazins.



Platindoppelsalz $[C_{11}H_{12}N_2O]_2H_2PtCl_6$.

Aus der nicht zu concentrierten salzsauren Lösung der Base fällt auf Zusatz von wässeriger Platinchloridlösung ein rotgelber krystallinischer Niederschlag, der, wie aus der Analyse zu ersehen, aus dem Platindoppelsalz dieser Verbindung besteht.

Die Krystalle wurden einigemale mit Ätheralkohol ausgewaschen und dann im Exsiccator getrocknet.

Das Salz zeigte ziemliche Beständigkeit; kleine Mengen des Salzes lassen sich aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisieren. Beim Versuche, eine grössere Menge desselben umzulösen, zersetzte es sich jedoch unter Schwärzung.

Platinbestimmung:

0,1843 g exsiccatortrockne Substanz verloren bei weiterem Trocknen bei 100—125° im Luftbade 0,0048 g.

0,1795 g krystallwasserfreie Substanz ergaben nach dem Glühen 0,0443 g Platin.

Berechnet für $[C_{11}H_{12}N_2O]_2H_2PtCl_6$:	Gefunden:
Platin = 24,76 %,	24,68 %,
Wasser = 2,24 %.	2,60 %.

Aus dieser Wasserbestimmung geht hervor, dass das Doppelsalz ein Molekül Krystallwasser enthält.

In Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur wenig löslich, leicht beim Kochen, ebenso in Wasser. In Äther unlöslich.

Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes fiel auf vorsichtigen Zusatz von Kalilauge nach kurzer Zeit ein aus zusammenhängenden weissen flockigen Massen bestehender Niederschlag aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Benzol sich als feine, seidenglänzende, schneeweisse, sehr leichte Krystalle abschied, die unter dem Mikroskope als Büschel durchsichtiger Nadeln erschienen. Schmelzpunkt 248°.

Die Krystalle zeigten, wie die meisten Miazinverbindungen, die Fähigkeit zu sublimieren.

Analysenresultat.

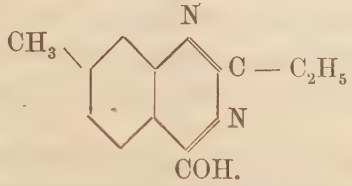
0,0753 g bei 100° getrockneter Substanz ergaben:
0,1951 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,05321 g Kohlenstoff,
0,0427 g Wasser, entsprechend 0,004744 g Wasserstoff.

Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
C_{11} = 132	— 70,21 %,	70,66 %
H_{12} = 12	— 6,38 %,	6,43 %
N_2 = 28	— 8,50 %,	—
O = 16	— 14,90 %,	—
188	99,99 %.	

Leicht löslich in Alkohol und Benzol. In Ligroïn und Äther bei gewöhnlicher Temperatur spärlich, beim Erwärmen reichlicher löslich. In kaltem Wasser unlöslich, beim Erwärmen löslich, scheidet sich beim Erkalten vollständig wieder ab.

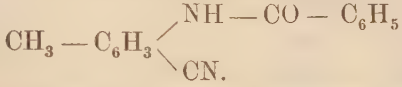
Von verdünnten Säuren und Alkalien wird es schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht aufgenommen.

Dem Körper kommt folgende Konstitution zu:



Seine Bezeichnung ist Tolu-2-äthyl-4-oxymiazin oder Tolu-2-äthyl-4-ketodihydrochinazolin.

Benzoylamido-p-tolunitril.



Ein Teil Amido-p-tolunitril wurde mit dem ein- und einhalbfachen Gewicht Benzoësäureanhydrid zwei bis drei Stunden lang zuerst auf dem Wasserbade, sodann sehr vorsichtig unter häufigem Umrühren über dem Drahtnetz erhitzt.

Es bildete sich nach dieser Zeit eine dunkelgelb bis braun gefärbte krystallinische Masse, bestehend aus einer Mischung von der gebildeten Benzoylverbindung, sublimierter Benzoësäure und noch unzersetztem Benzoësäureanhydrid.

Um diese zu trennen und die Benzoylverbindung rein zu erhalten, kochte ich mit einer mässig concentrierten Sodalösung gut aus; es lösten sich in dieser die Benzoësäure und das Anhydrid auf, während die Benzoylverbindung ungelöst zurückblieb. Aus dem Rückstande erhielt ich dieselbe durch Auskochen mit heissem concentrierten Alkohol in Form leichter, feiner weisser Nadeln.

Dieselben zeigten nach dem Umlösen in concentriertem Alkohol den Schmelzpunkt 146° und erschienen unter dem Mikroskope als feine, weisse durchsichtige Nadeln.

Die Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,1169 g Substanz lieferten:
0,3272 g Kohlendioxyd, entsprechend 0,08923 g Kohlenstoff,
0,0548 g Wasser, entsprechend 0,00688 g Wasserstoff.

II. 0,1079 g derselben Substanz ergaben bei 25° C. und 721 mm Barometerstand 12 cm^3 feuchten Stickstoff, entsprechend 0,012660 g Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:		Gefunden:
C_{15} = 180	— 76,27 %,	76,33 %
H_{12} = 12	— 5,08 %,	5,22 %
N_2 = 28	— 11,86 %,	—
O = 16	— 6,77 %,	—
236	99,98 %.	

Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, bei gewöhnlicher Temperatur in Ligroïn sehr wenig, beim Kochen leichter löslich. In kaltem Wasser spärlich, in kochendem schwer löslich. In verdünnten Alkalien und Säuren ist es bei gewöhnlicher Temperatur schwer löslich, beim Kochen löst es sich reichlich, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder ab.

Die Einwirkung von Kalilauge auf Benzoyl-m-amido-p-tolunitril geht langsamer vor sich als bei den früheren analogen Versuchen. Ein am Wasserbade durch zwei- bis dreistündiges Kochen ausgeführter Versuch zeigte die Nichtveränderung der Benzoylverbindung. Ich erhitzte deshalb gleiche Teile Benzoyl-m-amido-p-tolunitril mit, in etwas Alkohol gelöstem, Kalihydrat über freiem Feuer am Rückflusskühler acht bis zehn Stunden lang.

Das dunkelgelb gefärbte Reaktionsprodukt versetzte ich vorsichtig mit verdünnter Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion, es fielen sofort feine gelblich gefärbte Nadeln aus. Dieselben nahm ich zuerst zur Reinigung

von eventuell noch anhaftender unorganischer Substanz in Benzol auf und krystallisierte den Verdunstungsrückstand aus verdünntem Alkohol. Es fielen feine weisse, glänzende, unter dem Mikroskope wasserhelle, durchsichtige Blättchen aus. Schmelzpunkt 245°. Bei der Schmelzpunktnahme sinterte der Körper bei 240° zusammen und schmolz wie angegeben.

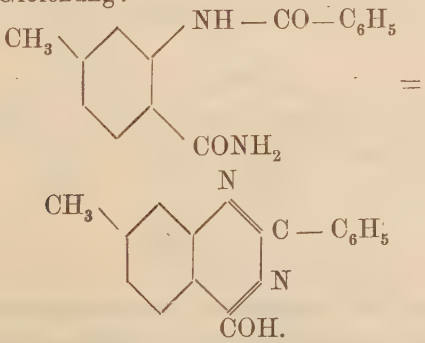
Die Stickstoffbestimmung der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Werte:

0,1182 g Substanz lieferten bei 22° C. und 717 mm Barometerstand 13 cm³ feuchten Stickstoff, entsprechend 0,013858 g Stickstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O$:	Gefunden:
$N = 11{,}86\,\%$.	$11{,}72\,\%$.

Leicht löslich in Benzol. In Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur schwer, beim Erhitzen leichter löslich. Unlöslich in Äther und Ligroïn. In verdünnten Säuren leicht löslich. In verdünnten Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur wenig, beim Erwärmen reichlicher löslich, scheidet sich beim Erkalten wieder ab. In kaltem Wasser unlöslich, beim Kochen nur ganz spärlich löslich. In Chloroform beim Erwärmen löslich.

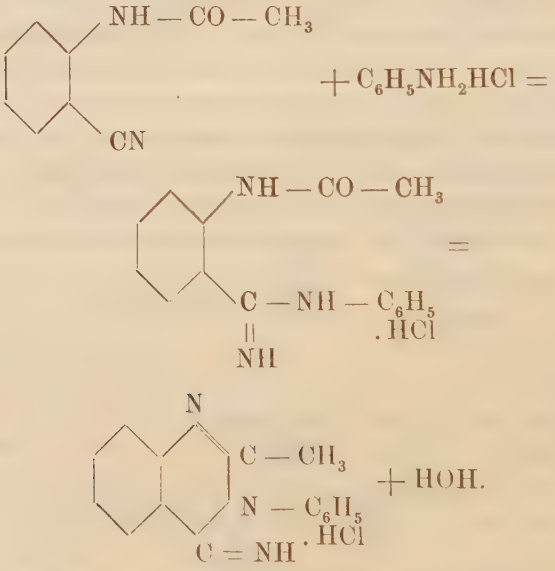
Der Körper hat folgende Konstitution und entsteht nach der Gleichung:



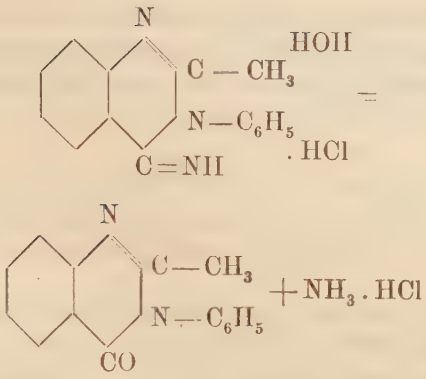
Es kommt ihm die Bezeichnung zu: Tolu-2-benzoyl-4-oxymiazin oder Tolu-benzoylketodihydrochinazolin.

Zusammenfassung.

Wie ich im Vorstehenden gefunden habe, reagieren die acidylierten o-Amidobenzonitrile resp. die m-Amidotolunitrile beim Erhitzen auf 200—220° mit salzsauren primären Aminen unter Entstehung von Miazinderivaten nach folgenden Gleichungen:

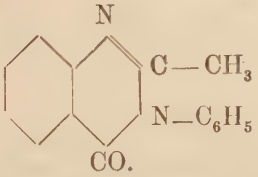


Da die so erhaltenen Reaktionsprodukte beim Reinigen unter Verminderung des Stickstoffgehaltes sich veränderten, wurden sie durch Erhitzen mit Salzsäure in beständigere Verbindungen nach folgender Gleichung:



übergeführt.

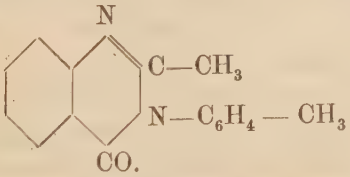
So erhielt ich beim Erhitzen von Acetyl-o-amidobenzonitril mit salzsaurem Anilin und nachheriger Spaltung mit Salzsäure das Phen-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydromiazin



(S. 22.)

Gelbe Nadeln, Schmelzpunkt 144°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Ligroïn n. F.; schwer in heissem Wasser.

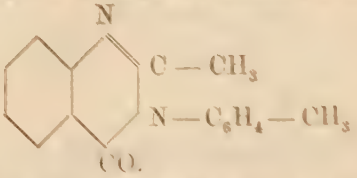
Durch Einwirkung von Acetyl-o-amidobenzonitril auf salzsaures o-Toluidin und nachheriger Spaltung das Phen-2-methyl-3-o-tolyl-4-ketodihydromiazin



(S. 25.)

Gelbe Prismen, Schmelzpunkt 110°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Alkohol; schwer in Wasser.

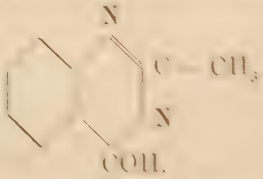
Durch Einwirkung von Acetyl-o-amidobenzonitril auf salzsaures p-Toluidin und nachheriger Spaltung das Phen-2-methyl-3-p-tolyl-4-ketodihydromiazin



(S. 27.)

Gelbe, prismatische Blättchen. Schmelzpunkt 148°. Löslich in Benzol, Alkohol, Äther, Aceton, siedendem Petroläther; sehr schwer löslich in siedendem Wasser.

Als Nebenprodukte bei diesen Reaktionen entstanden die von Weddige[1]) aus Acetyl-o-amidobenzamid durch Erhitzen dargestellten Oxymiazine oder von ihm benannte Anhydrokörper folgender Konstitution:

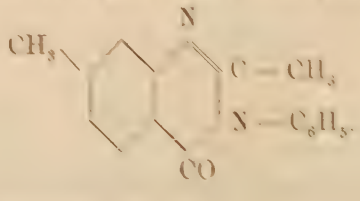


(S. 23.)

Es kommt diesem Körper auch die Bezeichnung Phen-2-methyl-4-oxymiazin zu. Schmelzpunkt 235°. Eigenschaften: die von Weddige angegebenen.

Ganz analog wie o-Amidobenzonitril reagiert mit salzsauren primären Aminen das m-Amido-p-tolunitril.

So erhielt ich aus Acetyl-m-amido-p-tolunitril mit salzsaurem Anilin und nachheriger Spaltung das p-Tolu-2-methyl-3-phenyl-4-ketodihydromiazin

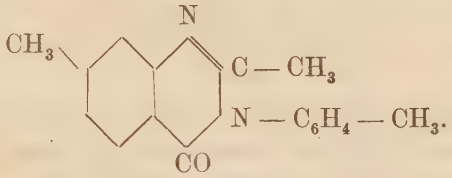


(S. 36.)

[1]) J. f. prakt. Chem. 36, 143.

Schmelzpunkt 177°. Gelb gefärbte spitze Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther schon bei gewöhnlicher Temperatur, in Ligroïn in der Siedehitze. Nahezu unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heissem Wasser.

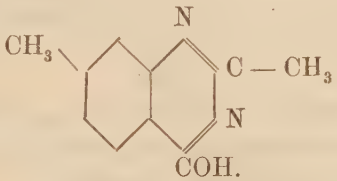
Durch Einwirkung von Acetyl-m-amido-p-tolunitril auf salzsaures p-Toluidin und nachheriger Spaltung entstand das p-Tolu-2-methyl-3-p-tolyl-4-keto-dihydromiazin.



(S. 39.)

Gelbe Blättchen. Schmelzpunkt 185°. Leicht löslich in Äther, Alkohol. In Benzol bei gewöhnlicher Temperatur etwas, beim Erwärmen leichter löslich. Nahezu unlöslich in Ligroïn und heissem Wasser.

Als Nebenprodukt bei diesen Einwirkungen entstand das von v. Niementowsky[1]) beschriebene und aus o-Amido-p-toluylamid mit Essigsäureanhydrid dargestellte Oxymiazin, von ihm benannte Oxytoluchinazolin folgender Konstitution:



(S. 35.)

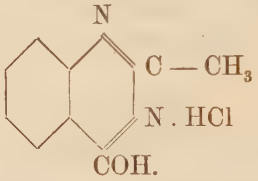
Es kommt diesem Oxykörper auch die Bezeichnung Tolu-2-methyl-4-oxymiazin zu. Schmelzpunkt 255°. Eigenschaften: die von v. Niementowsky angeführten.

Durch Einwirkung von getrocknetem Salzsäuregas auf die in wasserfreiem Benzol und etwas absolutem

[1]) J. f. prakt. Chem. 40, 14.

Alkohol gelösten acetylierten und propionylierten o-Amidobenzonitrile oder m-Amido-p-tolunitrile erhielt ich nicht die erwarteten Imidoäther, sondern salzsaure Salze der folgenden Oxymiazine:

Aus Acetyl-o-amidobenzonitril mit Salzsäuregas das salzsaure Salz von Phen-2-methyl-4-oxymiazin

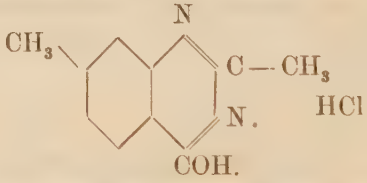


(S. 41.)

Schmelzpunkt 315—317°. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, sonst unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Als Derivat: Platindoppelsalz $C_{18}H_{16}N_4O_2 . H_2PtCl_6$. Rotgelbes krystallinisches Pulver; löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

Aus Acetyl-m-amido-p-tolunitril mit Salzsäuregas das salzsaure Salz von Tolu-2-methyl-4-oxymiazin

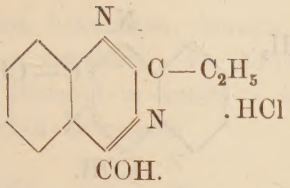


(S. 48.)

Schmelzpunkt 260°. Löslich in kaltem Wasser; schwer löslich in gewöhnlichem Alkohol, leichter in kochendem. Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroïn.

Als Derivat: Platindoppelsalz $C_{20}H_{24}N_4O_2 . H_2PtCl_6$. Gelbrotes krystallinisches Pulver; löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

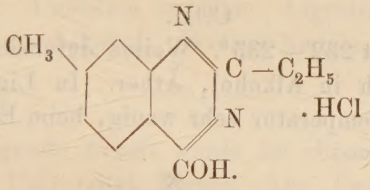
Aus Propionyl-o-amidobenzonitril mit Salzsäuregas das salzsaure Salz von Phen-2-äthyl-4-oxymiazin



(S. 46.)

Schmelzpunkt 257°. In Wasser löslich; schwer löslich in Alkohol. Unlöslich in sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Aus Propionyl-m-amido-p-tolunitril mit Salzsäuregas das salzsaure Salz von Tolu-2-äthyl-4-oxymiazin

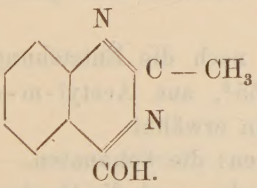


(S. 53.)

Schmelzpunkt 277°. Löslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter beim Kochen. Unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

Als Derivat: Platindoppelsalz $C_{22}H_{24}N_4O_2 . H_2PtCl_6$. Rotgelb gefärbtes krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol; unlöslich in Äther.

Aus diesen salzsauren Salzen entstanden auf vorsichtigen Zusatz von Kalilauge in wässeriger Lösung die Basen:

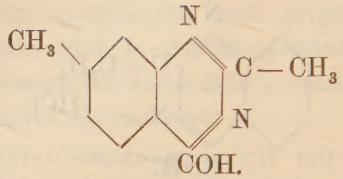


(S. 42.)

Schmelzpunkt 233°. Eigenschaften die bei [1]) angeführten.

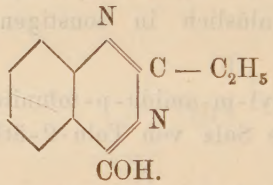
---

[1]) J. f. prakt. Chem. 36, 143.



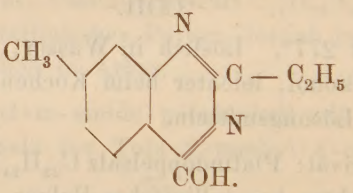
(S. 49.)

Schmelzpunkt 255°. Eigenschaften die bei [1]) angeführten.



(S. 46.)

Schmelzpunkt 232—233°. Weisse durchsichtige Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Äther. In Ligroïn bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, beim Erhitzen etwas löslich.



(S. 54.)

Schmelzpunkt 248°. Weisse feine Nadeln; leicht löslich in Alkohol und Benzol. In Äther und Ligroïn bei gewöhnlicher Temperatur wenig, reichlicher beim Erhitzen löslich. In kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser löslich, scheidet sich jedoch beim Erkalten wieder ab.

Ferner sei noch die Entstehung des Oxymiazins, Schmelzpunkt 255°, aus Acetyl-m-amido-p-tolunitril mit Hydroxylamin erwähnt.

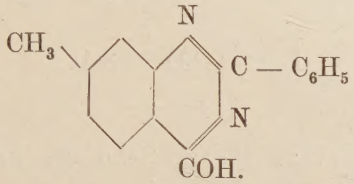
Eigenschaften: die bekannten.

Endlich wurden noch die Oxybasen erhalten durch direkte Einwirkung von Kalilauge auf die acetylierten Amidonitrile.

---

[1]) J. f. prakt. Chem. 40, 15.

Ausser den bekannten, bereits oben angeführten, ist hier noch zu erwähnen: das durch Einwirkung von Kalilauge auf Benzoyl-m-amido-p-tolunitril erhaltene Tolu-2-benzoyl-4-oxymiazin



(S. 57.)

Schmelzpunkt 245°. Leicht löslich in Benzol und heissem Chloroform. Unlöslich in Äther, Ligroïn. Schwer löslich in kaltem Alkohol. Weisse Nadeln.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich (Abt. Prof. Dr. Merz) im Laufe des Winter- und Sommersemesters 1892/93 ausgeführt.

An dieser Stelle möge es mir gestattet sein, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Dr. A. Bischler, für die wohlwollende und anregende Unterstützung, welche derselbe während der Ausführung dieser Arbeit mir stets durch Rat und That hat zu teil werden lassen, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, German Merz, Sohn des kgl. Notars und Justizrates Theodor Merz in Nürnberg, geboren am 21. März 1864 in Laufen a. S., protestantisch, besuchte die Gymnasien Nürnberg und Erlangen, trat hierauf in Nürnberg als Incipient in einer Apotheke ein. Nach dreijähriger Lehre bestand ich in Ansbach mein Gehilfenexamen und konditionierte weitere drei Jahre in Cöln a. Rh., Zürich und Hamburg. Nach dieser Zeit bezog ich die Universität Erlangen, woselbst ich das pharmazeutische Staatsexamen mit Erfolg machte.

Nach Verlassen der Universität genügte ich meiner Militärpflicht im k. Garnisonlazarett Nürnberg und war hierauf im Hamburger Staatskrankenhause thätig.

Anfangs Wintersemester 1892 entschloss ich mich, mich weiter dem Studium der Chemie zu widmen und besuchte zu diesem Zwecke die Universitäten Zürich und Erlangen, woselbst ich am 1. März 1894 promovierte.